

## PHOTOSENSITIVE PLANOGRAPHIC ORIGINAL PRINTING PLATE

**Publication number:** JP11352683  
**Publication date:** 1999-12-24  
**Inventor:** HAYASHI KOJI; SAKURAI MIYA, HAYAKAWA EIJI;  
KOJIMA YASUHIKO; OE KOJI; YONEHARA  
YOSHITOMO  
**Applicant:** DAINIPPON INK & CHEMICALS  
**Classification:**  
- **international:** G03F7/004; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/027;  
G03F7/004; B41N1/12; G03F7/00; G03F7/027; (IPC1-  
7) G03F7/027; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004  
- **european:**  
**Application number:** JP19980159054 19980608  
**Priority number(s):** JP19980159054 19980608

Report a data error here

## Abstract of JP11352683

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a negative photosensitive planographic original printing plate excellent in photoreactivity and printing durability. **SOLUTION:** The negative photosensitive planographic original printing plate is formed by providing a photosensitive layer containing a high molecular polymer soluble in an alkali aq. solution and having  $\geq 1$  addition polymerizable unsaturated bond, a compound having  $\geq 2$  maleimide groups in the same molecule, a photopolymerization initiator and a fluorine based surfactant on a supporting body having a hydrophilic surface.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

D-7

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-352683

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号

G 0 3 F 7/027

5 0 4

B 4 1 N 1/14

G 0 3 F 7/00

5 0 3

7/004

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/027

5 0 4

B 4 1 N 1/14

G 0 3 F 7/00

5 0 3

7/004

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平10-159054

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 8 日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下 3 丁目35番58号

(72) 発明者 林 浩司

群馬県館林市堀工町1900-222-103

(72) 発明者 桜井 美弥

千葉県佐倉市大崎台 1 - 28 - 1

(72) 発明者 早川 英次

栃木県宇都宮市住吉町15- 1

(72) 発明者 児島 靖彦

埼玉県鴻巣市赤見台 1 - 14 - 3 - 403

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性平版印刷版原版

(57) 【要約】

【課題】 光反応性及び耐刷性に優れたネガ型感光性平版印刷版原版を得る。

【解決手段】 親水性表面を有する支持体上に、アルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上有する高分子重合体、同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物、光重合開始剤及び弗素系界面活性剤を含有する感光層を設けたことを特徴とするネガ型感光性平版印刷版原版。

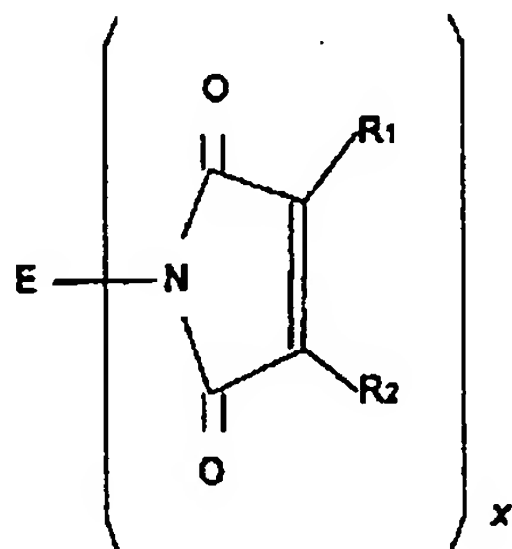
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性表面を有する支持体上に、アルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上有する高分子重合体、ジアゾ樹脂、同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物、光重合開始剤及び弗素系界面活性剤を含有する感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版原版。

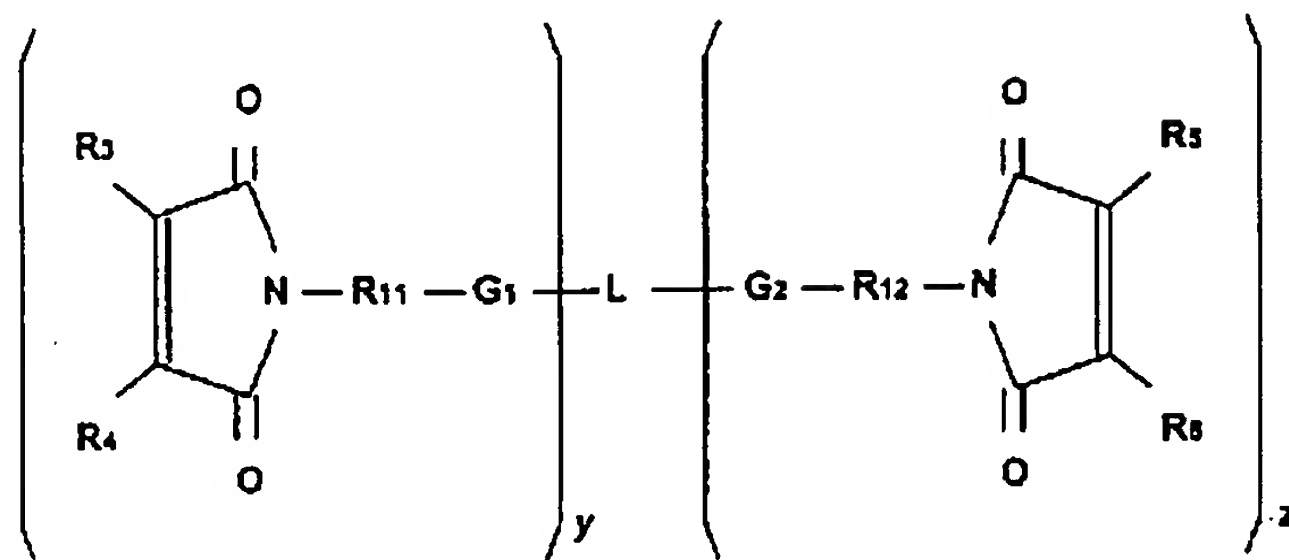
【請求項2】 請求項1記載の同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物が下記一般式(1)で表されるマレイミド誘導体である請求項1に記載の感光性平版印刷版原版。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



(式中、Lは分子量1万以下のヘテロ原子を含有してもよい2個以上の結合手をもつ有機基を表す。G<sub>1</sub>およびG<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、酸イミド結合、ウレタン結合、尿素結合またはアミノ結合を表す。R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>はそれぞれ独立にヘテロ原子を含有してもよい2個の有機基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基又は置換されていてもよい炭素数1から20のアルキル基、アルキレン基、アリル基、脂環式脂肪族基、ヘテロ環基を表す。また、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>またはR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>との間において5員環または6員環を形成してもよい。yおよびzは、各々独立した0または整数を表すが、y+zが2以上である。)

【請求項4】 請求項1記載の同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物が請求項2記載の一般式

(式中、Eはヘテロ原子を含有してもよい炭素数30までの結合手が2個以上10以下の有機基を表す。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または置換されていてもよい炭素数20以下のアルキル基、アルキレン基、アリル基、脂環式脂肪族基、ヘテロ環基を表す。また、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが5員環または6員環を形成してもよい。xは2以上10以下の整数を表す。)

【請求項3】 請求項1記載の同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物が下記一般式(2)で表されるマレイミド誘導体である請求項1記載の感光性平版印刷版原版。

【化2】

(1)において、式中、Eはヘテロ原子を含有してもよい炭素数30までの結合手が2個以上10以下の有機基を表し、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素原子または置換されていてもよい炭素数20以下のアルキル基を表し、xは2以上10以下の整数を表すマレイミド誘導体である請求項1記載の感光性平版印刷版原版。

【請求項5】 請求項1記載の同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物が請求項3記載の一般式(2)において、式中、Lは分子量1万以下のヘテロ原子を含有してもよい2個以上の結合手をもつ有機基を表し、G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、酸イミド結合、ウレタン結合、尿素結合またはアミノ結合を表し、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>はそれぞれ独立にヘテロ原子を含有してもよい2個の有機基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>はそれぞれ独立に、水素原子ま



たは置換されていてもよい炭素数20以下のアルキル基を表し、 $y$ および $z$ が各々独立した0または整数を表すが $y+z$ が2以上であるマレイミド誘導体である請求項1記載の感光性平版印刷版原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷関連分野で利用される感光性平版印刷版原版に関し、詳しくはマレイミド誘導体化合物を添加することにより光反応性および耐刷性の改良されたネガ型感光性平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、平版印刷版用感光性組成物としては、感光性ジアゾ化合物が広く用いられており、大別して光照射により露光部が現像液に不溶化するネガ型と、光照射により露光部が可溶化するポジ型とがある。ネガ型感光性ジアゾ化合物としては、4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物に代表されるジアゾ樹脂が一般に常用されている。このようなジアゾ樹脂は、親水性表面を有する金属、プラスチック、紙等の支持体に塗布し、これにネガフィルムを通して活性光線で画像露光した場合、露光部のジアゾ樹脂が不溶化と同時に親油化する。一方、未露光部は、適当な現像液で除去されて親水性表面の支持体が露出し、平版印刷版となる。これをオフセット印刷機にかけると、未露光部は水を受け付けてインキを反発し、一方、露光部はインキを受け付けて画像が印刷される。

【0003】しかしながら、これらのジアゾ樹脂は単独で平版印刷版の感光層として用いた場合には、耐摩耗性が弱く、十分な耐刷性が得られず、また、感脂性も不十分で、印刷時のインキ受理性が劣るという問題がある。そこでこれらの問題を解決しようとする試みとして、感光性ジアゾ樹脂とバインダー樹脂との組み合わせで、必要に応じて染料、安定剤、可塑剤、充填剤、界面活性剤などを加えた感光性組成物を作製し、親水性表面を有する支持体上に塗設して平版印刷版としたものがある。この場合、平版印刷版の印刷適正の良し悪しを決めるのはバインダー樹脂の特性効果が大きく、必要特性として、ジアゾ樹脂との相溶性が良好なこと、露光によりジアゾ樹脂と共に不溶化した画像部分においては十分な感脂性を示すこと、現像操作時および印刷時において十分な耐摩耗性を示すこと、未露光部においては通常用いられる水性現像液に溶解または膨潤し良好な現像性を有すること等が挙げられる。更には、ジアゾ樹脂と共存した場合に経時安定性を悪化させるものであってはならない。

【0004】以上のような性質のいくつかを満たすバインダー樹脂として、特公昭52-7364号公報に記載の2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと

(メタ)アクリロニトリルとの共重合体、特公昭57-43890号公報に記載の芳香族性水酸基を有する共重合体、特公昭57-51656号公報に記載の2-ヒドロキシ-3-フェニキシプロピル(メタ)アクリレート単位を含む重合体等の共重合体；エポキシ樹脂；ポリウレタン；ポリアミド；シエラック；ポリエステル；ポリビニルブチラル；ポリ酢酸ビニル；フェノール樹脂；ポリスチレンなどが提案されている。

【0005】しかしながら、現像性の良好なものは、不溶化部分の皮膜が膨潤し、現像操作時の摩耗性が弱かったり、感脂性の良好なものは現像性が不十分で、現像液中に多量の有機溶剤を加える必要があったりする。又、共重合体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート単位を含む重合体が広く使用されているが、支持体、特にアルミニウム基板への接着性および重合体の耐摩耗性が不十分で、高耐刷性の平版印刷版が得にくい。又、水性高分子に近い性質を有するため、感脂性が不十分で感光層への親油化剤の添加等の工夫がなされているが、十分に満足されるものではなかった。

【0006】又、別の試みとして特開平3-2867号には、特定のジアゾ樹脂を中間層又は感光層中に含有させ、該感光層は①不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等の化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和化合物を有するモノマー、プレポリマー及びオリゴマー、②水溶性バインダー樹脂、③光重合開始剤の3成分を含有した平版印刷版による提案がされているが、耐刷性や経時安定性が十分とは言えない。

【0007】以上のように、ジアゾ化合物又はジアゾ樹脂を用いた平版印刷版は、PS版に要求される耐刷性、感脂性、現像性、現像時に於ける耐摩耗性、経時安定性等に於いて、特に耐刷性や経時安定性に於いて十分に満足されるものではなかった。

【0008】一方、マレイミド化合物から導かれるマレイミド結合を主鎖とする樹脂や、マレイミド基を側鎖に持つ樹脂は、環付加反応によって架橋する光架橋性材料としてよく知られており、感光性組成物の主要成分として又フォトレジスト用画像形成材料として広く用いられている。マレイミドから導かれた樹脂を感光性組成物としてネガ型平版印刷版に応用したものとして、特開昭62-78544号、同62-85255号、同62-94840号、同63-116147号、特開平1-254947号、同2-123361号、同2-131236号、同2-157762号、同2-173646号、同2-189547号、同2-236552号、同2-285352号、同2-285353号、同3-54556号、同3-129352号、同3-235952号、同3-240060号、同3-240061号、同3-59666号、同4-219759号、同4-30

3838号、同6-138658号、同6-27659号、同6-67417号、同6-107718号、同6-342210号、同7-295212号、同9-15861号等が挙げられるが、これらマレイミドから導かれた樹脂を含む感光性組成物は高感度でありフォトレジストとしては有用であるにも拘らず、支持体との接着性が良好でない。従って、現像中ブラッシング等により画像が剥離したり、傷が生じたりして十分な耐刷性が得られない。特に低露光時にはこの傾向が著しく、結果的に感度が低くなるという問題があった。

【0009】接着性を改良するために、感光層中にジアゾ樹脂を加える方法が上記の中、特開昭62-78544号、同62-94840号、同63-116147号、特開平1-254947号、同2-123361号、同3-235952号、同3-240060号、同3-240061号、同4-219759号、同6-67417号、同6-342210号、同7-295212号等で提案されている。しかしながらジアゾ樹脂をマレイミドから導かれた樹脂を含む感光層に添加すると、保存性が悪くなり、特に対湿性が低下するため好ましくない。

【0010】また、マレイミド化合物を感光性組成物として用いるものとして、N置換マレイミド化合物が特開昭55-48744号、同61-128243号に提案されているが、フレキソ印刷版用の感光性組成物であり、耐刷性ということでは十分ではなく、特開平2-285352号には主鎖又は側鎖にマレイミド基等の光二量化可能な不飽和結合を2個以上を有する樹脂と、同一分子中にマレイミド基及びホスフィニル基を有する化合物とからなる感光組成物を親水性表面をもつ基板に塗設して成る平版印刷版が提案されているが、接着性や保存性が十分でない。特開平5-204160号及び同9-15861号では、感光性組成物としてビスマレイミド化合物を用いることが提案されているが、基板への接着性が十分でないという問題があった。

【0011】本発明者らは、平版印刷版に於ける耐刷性、感脂性、現像性、現像時に於ける耐摩耗性、経時安定性等に留意して各種感光性組成物の組み合わせについて鋭意検討を進めた結果、新規なマレイミド化合物及び関連マレイミド化合物による光反応性及び耐刷性に優れた組み合わせを見出し、本発明に至った。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明が解決しようとする課題は、従来からの、アルカリ性水溶液に可溶な樹脂とジアゾ樹脂を用いたネガ型平版印刷版原版に於いて、光反応性と耐刷性が改良されたネガ型平版印刷版原版を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、親水性表面を有する支持体上に、アルカリ性水溶液に可溶

で付加重合性不飽和結合を1個以上有する高分子重合体、ジアゾ樹脂、同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物、光重合開始剤および弗素系界面活性剤から成る感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版原版により達成された。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明によるアルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上を有する高分子重合体には、ビニル系共重合体、ポリエステル、ポリアミド及びポリウレタン等がある。

【0015】本発明のビニル系共重合体の、アルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上を有する高分子重合体としては、酸基を有する重合性単量体類と、この酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体とを、重合開始剤の存在下に、共重合せしめて得ることができる。酸基を有する重合性単量体類としては、付加重合性ビニルモノマー中にカルボン酸基、リン酸基、スルホン基および硫酸基等を含有した単量体類を挙げることができる。具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート、3-クロロ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、又は2-スルホエチルメタクリレート等である。これら酸基の量は、共重合体の酸価が50から250と成るように添加し、共重合させることによりアルカリ性水溶液に可溶とすることができる。

【0016】酸基含有重合性単量体類以外の重合性単量体類としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、n-ブチルスチレンもしくはクロロスチレン等のスチレン系モノマー（芳香族ビニルモノマー）類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル又はアクリル酸ドデシル等の各種アクリル酸エステル類：メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-アミル、メタアクリル酸イソアミル、メタアクリル酸n-ヘキシル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸デシル又はメタアクリル酸ドデシル等の各種メタアクリル酸エステル類：アクリル酸ヒドロキシエチル又はメタアクリル酸ヒドロキシプロピル等の各種ヒドロキシル基含有モノマー類：N-メチロール（メタ）アクリルアミド又はN-ブトキシ（メタ）アクリルアミド等の各種N-置換（メタ）アクリル系モノマー類を挙げることができる。



【0017】以上のモノマーの組み合わせにより導かれる共重合体は、場合によっては、重合性単量体類と重合性不飽和基含有オリゴマーとの共重合体であってもよい。更にかかる重合性不飽和基含有オリゴマー中に酸基を有するものを使用してもよい。このような重合性不飽和基含有オリゴマーとしては、例えば、ビニル変性ポリエステル、ビニル変性ウレタン又はビニル変性エポキシ化合物等を挙げることができる。具体例としては、無水マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水マレイン酸、 $\alpha$ -テルピネン無水マレイン酸付加物、トリオールモノアリアルエーテル、ヘンタエリスリットジアリアルエーテルもしくはアリルグリシジルエーテル等の各種化合物の重縮合ないしは付加により重合性不飽和結合（ビニル基）が導入される。

【0018】更に、ビニル変性ポリエステル中に酸基を導入せしめるには、例えば、フタル酸の如き二塩基酸を過剰に用いることによればよく、それによって末端にカルボキシル基を有するものが得られるし、或いは、無水トリメリット酸の使用によって、主鎖中に酸基を有するものが得られる。

【0019】又、上記したビニル変性ウレタンとしては、例えば、グリセリンモノアリアルエーテル又は1, 2-結合を含むブタジエンポリオールの如き、各種のポリオールとジイソシアナートとの付加重合等により得られる。或いは、末端にイソシアナート基を有するウレタンと水酸基含有重合性単量体類との付加反応等によっても、ビニル結合が導入される。又、ジメチロールプロピオン酸等を、ポリオール成分として加えることによっても、ポリウレタン中に酸成分を導入せしめることができる。

【0020】ポリエチレングリコールのモノメタクリレートとしては、例えば、ポリオキシエチレン鎖の平均分子量が1, 000から4, 000の範囲内のものを挙げることができる。

【0021】又、ビニル変性エポキシ化合物としては、例えば、末端エポキシ基とアクリル酸又はメタクリル酸のカルボキシル基とを反応せしめればよく、これによっても酸成分を導入せしめることができる。

【0022】更に、カルボキシル基含有ビニル共重合体に、グリシジル基含有重合性単量体を付加せしめた重合性ビニル基を有する重合性単量体類のオリゴマーが得られる。ここで用いられる重合性単量体類は、前掲したものの中から選ばれる。

【0023】そのほかに、マクロモノマーとして市販されている、例えば、東亜合成化学工業（製）の、末端ビニル変性のオリゴマーも又、使用することができる。言うまでもなく、重合性ビニル基を有するオリゴマーであれば、上述した種類や方法に限定されるものではない。

【0024】本発明のビニル系共重合体のアルカリ性水

溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上を有する高分子重合体中に、1個以上の付加重合性不飽和結合を導入する方法としては、共重合反応時においてジエン誘導体類を添加することにより主鎖中に付加重合性不飽和結合を導入することができる。又、共重合体の主鎖中に付加重合性不飽和結合が存在しない場合には、共重合体中の水酸基と各種ビニルイソシアネートとの付加反応、共重合体中の水酸基と各種ビニル基含有カルボン酸との縮合反応、共重合体中のカルボン酸基とビニル変性エポキシ化合物類との付加反応、共重合体中のカルボン酸基とビニルアミン化合物類との縮合反応又は共重合体中のカルボン酸基とビニル基含有アルコール類との縮合反応等によって、側鎖としてビニル基を導入することができる。

【0025】これら共重合体を得るための重合には、通常嫌気下で重合開始剤を用いて行われる。重合開始剤としては、通常の公知のものが使用できるが、代表的な具体例を挙げれば、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシド、又は2-エチルヘキサノエート等の各種過酸化物；又はアゾビスイソブチロニトリル又はアゾビスイソバレロニトリル等の各種アゾ化合物を挙げることができる。

【0026】反応溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素化合物類；メタノール、エタノール、プロパノール又はブタノール等の各種アルコール類；セロソルブ又はカルビトール等の各種エーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトン等の各種ケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の各種エステル類；ブチルセロソルブアセテート等の各種エーテルエステル類等々の有機溶剤を使用することができる。

【0027】本発明によるアルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上を有する高分子重合体としてのポリエステル樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、多塩基酸等のカルボキシル基又はエステル形成性官能基を有する化合物と、ジオール、ポリオール等の水酸基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られる。

【0028】二塩基酸又は多塩基酸としては、例えば、（無水）フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロ（無水）フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、（無水）トリメリット酸、（無水）ピロメリット酸、アジピン酸、（無水）コハク酸、セバシン酸、ダイマー酸、（無水）マレイン酸等を使用することができる。又、ジメチロールプロピオン酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸及び $\epsilon$ -カプロラクトン等の水酸基とカルボキシル基を有する化合物も使用できる。

【0029】二塩基酸または多塩基酸以外に使用可能なカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、テレ

フタル酸ジメチル等の酸の低級アルキルエステル類；安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ロジン、及び水添ロジン等の一塩基酸類；分子末端に1又は2個のカルボキシル基を有するマクロモノマー類；5-ソジウムスルフォイソフタル酸及びジメチルエステル類等が挙げられる。

【0030】水酸基を有する化合物としては、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、1,4-シクロヘキサジメタノール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコール等のジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール及びトリシドロキシエチルイソシアヌレート等のポリオール類、「カージュラ E-10」（シェル化学工業株式会社製の合成脂肪酸のグリシジルエステル）等のモノグリシジル化合物類、分子末端に1又は2個の水酸基を有するマクロモノマー類等が挙げられる。二塩基酸の一部をジイソシアネート化合物に代えることもできる。

【0031】本発明のポリエステル樹脂は、各種変性ポリエステル樹脂、例えば、ビニルモノマー類をグラフトしたビニル変性ポリエステル樹脂、シリコン変性ポリエステル樹脂等であってもよい。

【0032】本発明のポリエステル樹脂はアルカリ水可溶性とするためにアニオン性基としてのカルボキシル基を導入するため、一塩基酸、二塩基酸、三官能以上の多塩基酸等のカルボキシル基を有する化合物と、ジオール、ポリオール等の水酸基を有する化合物とを適宜選択して、熔融法、溶剤法等の公知の方法により脱水縮合させてポリエステル樹脂を製造する際に、カルボキシル基が残存するように反応すれば良い。カルボキシル基は、主に、ポリエステル樹脂を構成する二塩基酸又は多塩基酸等に由来する未反応のカルボキシル基である。

【0033】その他にポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、水酸基を有する線状又は分岐ポリエステル樹脂に、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の酸無水基含有化合物を付加する方法、水酸基を有するポリエステル樹脂、好ましくは線状ポリエステル樹脂に、例えば無水ピロメリット酸等のテトラカルボン酸二無水物を反応した、カルボキシル基を導入すると同時に鎖伸張する方法等も採用できる。

【0034】更に、ポリエステル樹脂に、前述したカル

ボキシル基を有する重合性モノマーをグラフト重合する方法によってもカルボキシル基を導入できる。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチル等のイタコン酸モノアルキル類等が挙げられる。

【0035】本発明のポリエステル樹脂に導入すべきカルボキシル基の量は、酸価として40から300である。

【0036】又、本発明のポリエステル樹脂に1個以上の付加重合性不飽和結合を導入するには、不飽和の多塩基性カルボン酸を必須の原料として添加することにより、ポリエステル樹脂の主鎖中に付加重合可能な不飽和結合を容易に導入することができる。このような不飽和の多塩基性カルボン酸の具体例として、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、アセチレンジカルボン酸、グルタコン酸、ムコン酸等を挙げることができる。又、側鎖に付加反応性不飽和基を導入するには、過剰のカルボン酸基と反応し得るビニル変性エポキシ化合物類との付加反応、ビニルアミン化合物類やビニル基含有アルコール類との縮合反応等によって容易に導入することができる。

【0037】本発明によるアルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上を有する高分子重合体としてのポリアミド樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、多塩基酸等のカルボキシル基又はアミド形成性官能基を有する化合物と、ジアミン、ポリアミン等のアミノ基を有する化合物とを適宜選択して脱水縮合させて得られる。

【0038】本発明によるアルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上を有する高分子重合体としてのポリアミド樹脂は、一塩基酸、二塩基酸、多塩基酸等のカルボキシル基又はアミド形成性官能基を有する化合物としては、前述のポリエステル樹脂の合成に使用される各種カルボキシル基含有化合物又はそれらから導かれる酸ハロゲン化物等のアミド形成性官能基を有する化合物が全て使用できる。

【0039】上記ポリアミド樹脂の合成に使用されるジアミン、ポリアミン等のアミノ基を有する化合物としては、具体例として、エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、2,3-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン化合物類、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2,3-ジアミノカンファン、1,3-ジアミノヘキサン等の脂環式ジアミン化合物類、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,6-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノナフトール、4,6-ジアミノ-2-メチルフルオログリン等の芳香族ジアミン化合物類、2-アミノ-1-エチルアミノブタントリメチレンジアミン、1,3-ジ

アミノブタントリメチレンジアミン、ビスー(2-アミノベンジル)エチルアミン、4, 4', 4"-トリアミノトリベンジルアミン等の多価アミン化合物類等を挙げることができる。

【0040】本発明のポリアミド樹脂にアニオン性基としてのカルボキシル基を導入する方法としては、ポリアミド樹脂を製造する際に、カルボキシル基が残存するように反応させる方法、水酸基を有する線状或いは分岐状のポリアミド樹脂に酸無水基含有の化合物を付加する方法、カルボキシル基を含有した重合性モノマーをグラフト重合する方法、残存アミノ基とカルボキシル基を含有するハロゲン化合物とを反応させる方法等がある。

【0041】本発明のポリアミド樹脂に導入すべきカルボキシル基の量は、酸価として40から300である。

【0042】又、本発明のポリアミド樹脂に1個以上の付加重合性不飽和結合を導入するには、不飽和の多塩基性カルボン酸を必須の原料として添加することにより、ポリアミド樹脂の主鎖中に付加重合可能な不飽和結合を容易に導入することができる。このような不飽和の多塩基性カルボン酸の具体例として、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、アセチレンジカルボン酸、グルタコン酸、ムコン酸等を挙げることができる。又、側鎖に付加反応性不飽和基を導入するには、過剰のカルボン酸基と反応し得るビニル変性エポキシ化合物類との付加反応、ビニルアミン化合物類やビニル基含有アルコール類との縮合反応等によって容易に導入することができる。

【0043】本発明のポリウレタン樹脂は、ポリオール成分と、ポリイソシアナート成分とを反応させることによって製造することができる。

【0044】ポリオール成分としては、ポリエステル樹脂の製造方法に於いて掲げたジオール成分の他、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオール、ポリシロキサジオール等の高分子ポリオール、必要に応じて3官能以上のポリオール化合物を使用することもできる。

【0045】ポリイソシアナート成分には、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、フェレンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、メタキシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、水添トリレンジイソシアナート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、水添メタキシリレンジイソシアナート、粗製4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート等のジイソシアナート化合物の他、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート等のポリイソシアナート化合物も使用できる。

【0046】ポリウレタン樹脂の製造は常法に従えばよい。例えば、イソシアナート基と反応しない不活性な有機溶剤中で、室温から100℃程度の温度で付加反応を

行う方法が好ましい。その際、ジブチル錫ジラウリレート等の公知の触媒を使用してもよい。

【0047】本発明のポリウレタン樹脂に、アニオン性基として好ましいカルボキシル基を樹脂に導入する方法としては、水酸基を有する線状又は分岐ポリウレタン樹脂に、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の酸無水基含有化合物を付加する方法、更に、ポリウレタン樹脂に、前述したカルボキシル基を有する重合性モノマーをグラフト重合する方法によってもカルボキシル基を導入できる。カルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチル等のイタコン酸モノアルキル類等が挙げられる。

【0048】本発明のポリウレタン樹脂に導入すべきカルボキシル基の量は、酸価として40から300である。

【0049】又、本発明のポリウレタン樹脂に1個以上の付加重合性不飽和結合を導入するには、ビニル基含有のジオール又はポリオール乃至はビニル基含有のジイソシアナートを必須の原料として添加することにより、ポリウレタン樹脂の主鎖中に付加重合可能な不飽和結合を導入することができる。このようなビニル基含有のジオール又はポリオールの具体例として、例えば、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチレン-1, 3-プロパンジオール、3-アリルオキシ-1, 2-プロパンジオール、5-ヘキセン-1, 2-ジオール、1, 5-ヘキサジエン-3, 4-ジオール、3-シクロペンテン-1, 2-ジオール、2-シクロペンテン-1, 4-ジオール、2-シクロヘキセン-1, 4-ジオール、その他「高分子データ・ハンドブック-基礎編-」(高分子学会編、培風館発行、1998年改訂版)296頁から320頁に記載の化合物類を挙げることができる。又、ビニル基含有のジイソシアナートの具体例としては、ブテンジイソシアナート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0050】又、側鎖に付加反応性不飽和基を導入するには、過剰の水酸基と反応し得るビニル基含有のカルボン酸化合物類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノアルキル類、イタコン酸モノブチル等のイタコン酸モノアルキル類等との縮合反応により得ることができる。

【0051】また他に、本発明のアルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上有する高分子重合体としての、ビニル系共重合体、ポリエステル、ポリウレタンとしては、公知の特開昭59-113433号、同59-115328号、同59-114534号、同



59-113431号、同59-206431号、同59-206432号、同59-207928号、同59-218440号、同60-32818号、同60-58436号、同60-79036号、60-88938号、同60-97349号、同60-158439号、同60-191244号、同60-203630号、同60-221748号、同61-32842号、同61-55643号、同62-34151号、同62-174744号、特開平2-232217号、同3-4225号、同3-219250号、同6-27647号等に記載の各種アルカリ性水溶液に可溶な付加重合性不飽和結合を1個以上有する高分子重合体類も好適に使用することができる。

【0052】本発明のアルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上有する高分子重合体としての、ビニル系共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンは、分子量が1000から100万までの高分子、好ましくは3000から30万までの高分子である。又、これらの高分子重合体は2種以上を混合して使用しても良く、使用量としては、感光性組成物の固形分に対して5～90重量%の範囲、好ましくは10～70重量%である。

【0053】本発明に用いるジアゾ樹脂としては、ジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶媒可溶性のものが好ましい。

【0054】特に好適なジアゾ樹脂は、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4,4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩又は無機酸塩である。

【0055】有機酸としては、例えば、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ベンゼンホスフィン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアン酸等が挙げられる。

【0056】更に、特開昭54-30121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273538号公報に記載の無水カルボン酸残基を

有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；カルボキシル基を有するジアゾ樹脂；フェノール性水酸基を有するジアゾ樹脂特開平1-156737号公報記載のポリイソシアネート化合物とジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

【0057】これらのジアゾ樹脂の使用量は、組成物の固形分に対して0～40重量%の範囲が好ましく、また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。

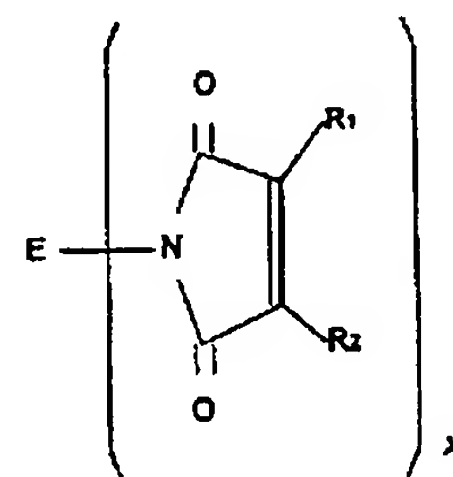
【0058】本発明に使用する同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物としては、下記一般式

(1)が挙げられる。

【0059】

【化3】

一般式(1)

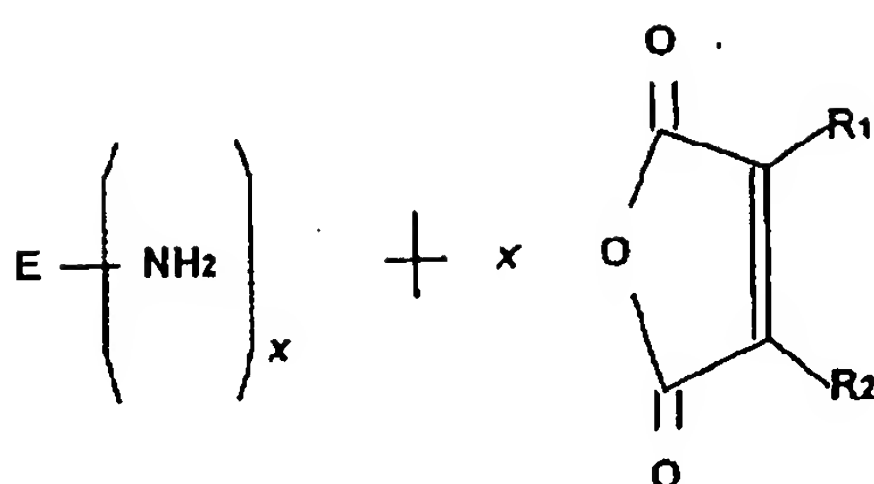


【0060】(式中、Eは結合手が2価以上の有機基であって、窒素原子、イオウ原子、酸素原子等のヘテロ原子を含有してもよい炭素数30までの有機基を表す。具体的には炭素数1から30までの、直鎖または分岐状の脂肪族化合物、脂環式脂肪族化合物、芳香族化合物、ヘテロ環化合物から誘導される2価またはそれ以上の多価の有機基である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ独立に水素原子、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基または置換されていてもよい炭素数20以下のアルキル基、アルキレン基、アリル基、脂環式脂肪族基、ヘテロ環基を表す。又、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とが5員環又は6員環を形成してもよい。xは2以上10以下の整数を表す。)

【0061】又、上記のマレイミド基を有する化合物の中、いわゆるウッドワード・ホフマン則における[2+2]反応による光架橋よりも、マレイミドの2重結合が直鎖結合を起こす方が好ましく、その様なマレイミド基を有する化合物としては、一般式(1)においてR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数20以下のアルキル基の化合物が好ましい。但し、一般式(1)に於ける他の記号は上記マレイミド基化合物と同じ意味である。

【0062】一般式(1)は下記反応式(1)により、E-(NH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>で表される炭素数30までのジアミン化合物又はポリアミン化合物とxモルのマレイン酸無水物化合物類とから導かれる化合物である。

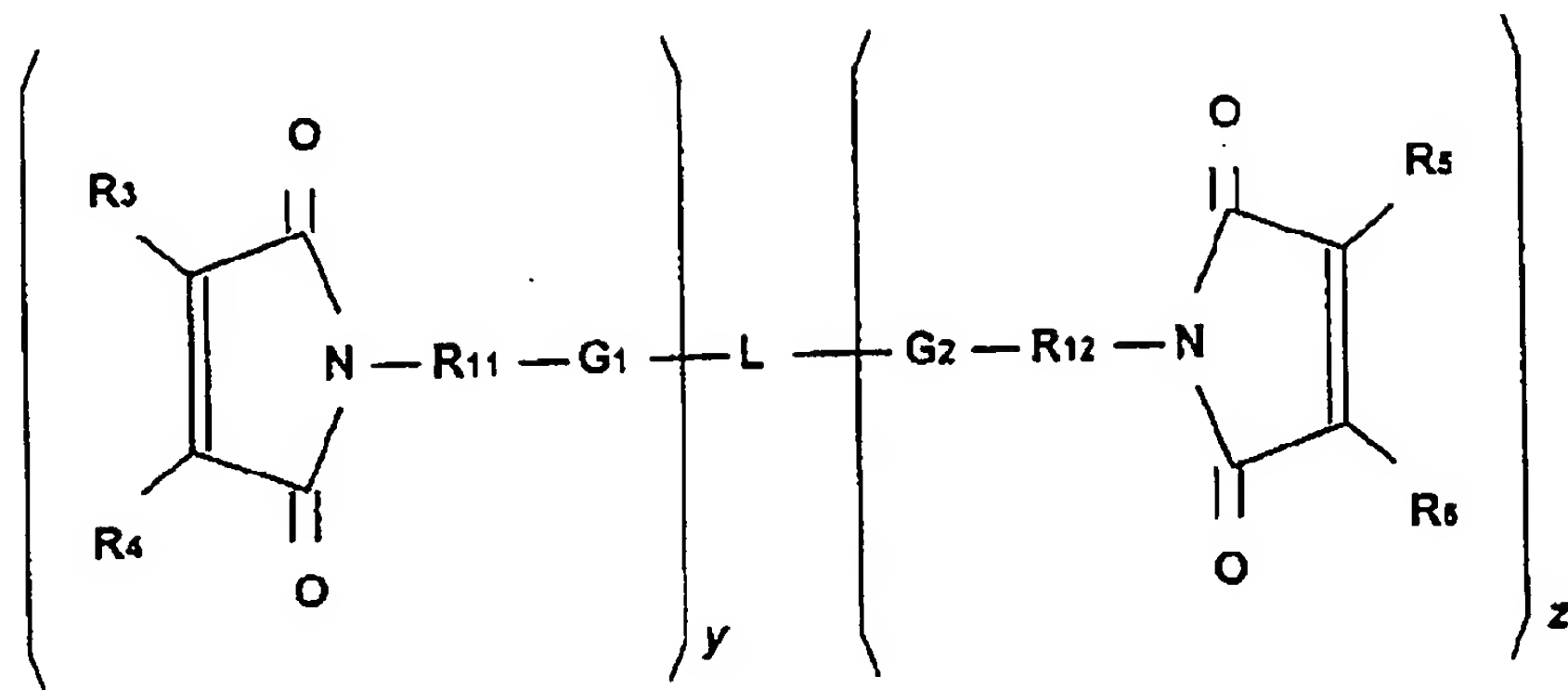
反應式 (1)



【0066】本発明の一般式（１）の化合物合成に用いることのできるマレイン酸無水物の具体例としては、反応式（１）に於けるマレイン酸無水物の置換基 $R_1$ 及び $R_2$ として前述の置換基の中から選んで組み合わせた化合物がいずれも使用でき、例えば、無水マレイン酸、２－メチル無水マレイン酸、２－エチル無水マレイン酸、２－プロピル無水マレイン酸、２－ブチル無水マレイン酸、２－イソブチル無水マレイン酸、２－クロロ無水マレイン酸、２－フェニル無水マレイン酸、２－トリル無水マレイン酸、２－シクロヘキシル無水マレイン酸、

【化5】

## 一般式(2)



【0070】(式中、Lは分子量1万以下の窒素原子、硫黄原子又は酸素原子等のヘテロ原子を含有してもよい2価以上の結合手をもつ有機基を表す。G<sub>1</sub> およびG<sub>2</sub> はそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、酸イミド結合、ウレタン結合、尿素結合又はアミノ結合を表す。R<sub>11</sub> およびR<sub>12</sub> はそれぞれ独立に窒素原子、硫黄原子又は酸素原子等のヘテロ原子を含有してもよい2価の有機基を表す。更に、具体的には、R<sub>11</sub> およびR<sub>12</sub> はそれぞれ独立に炭素数50以下の置換されていてもよい結合手が2価の脂肪族基、不飽和脂肪族基、脂環式脂肪族基、芳香族基、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を主鎖に含む脂肪族基、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を環に含む脂環式脂肪族基、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を共役内に含む芳香族基であり、置換されていてもよい置換基は炭素数20以下の脂肪族基、不飽和脂肪族基、脂環式脂肪族基、芳香族基、又はハロゲン原子、水酸基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、アルキルカーボネート基、シアノ基である。また更に、これら2価の有機基が2基以上-O-、-S-、-NH-、エステル結合、酸イミド結合、ウレタン結合、尿素結合、スルホン基結合、スルホンアミド結合、酸アミド結合等で結合された有機基でもよい。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> およびR<sub>6</sub> はそれぞれ独立に、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、水酸基、シアノ基又は置換され

ていてもよい炭素数1から20以下のアルキル基、アルキレン基、アリル基、脂環式脂肪族基、ヘテロ環基を表す。又、R<sub>3</sub> とR<sub>4</sub> またはR<sub>5</sub> とR<sub>6</sub> との間において5員環又は6員環を形成してもよい。y及びzは、各々独立した0又は整数を表すが、y+zが2以上である。)

【0071】又、一般式(2)のマレイミド化合物に於いても一般式(1)と同じくマレイミド基を有する化合物の中、いわゆるウッドワード・ホフマン則における

[2+2]反応による光架橋よりも、マレイミドの2重結合が直鎖結合を起こす方が好ましく、その様なマレイミド基を有する一般式(2)の化合物としては、記号R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> およびR<sub>6</sub> がそれぞれ独立に水素原子又は炭素数20以下のアルキル基の化合物が好ましい。但し、一般式(2)に於ける他の記号は上記マレイミド基化合物と同じ意味である。

【0072】本発明に用いられる一般式(2)の化合物は、A<sub>y</sub>-L-B<sub>z</sub>で表される反応性末端基A/Bを有する化合物とM<sub>1</sub>-Mで表される反応性末端基Mを有するマレイミド化合物との付加反応又は縮合反応とから合成することができる。この反応は反応式(2)で表される。

【0073】

【化6】

## 反応式(2)



【0074】(反応式中、L、G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>、yおよびzは、一般式(2)と同じである。)

【0075】この時、一般式(2)を得るための反応性末端基A/BとMとの組み合わせによる合成反応の種類

と、得られる一般式(2)化合物の結合手G<sub>1</sub>/G<sub>2</sub>について、表1に列記する。

【0076】

【表1】



NI-M -M	Ay-L-Bz -A/B	合成反応の種類	L-(G1/G2-MI)y/z -G <sub>1</sub> /G <sub>2</sub> -
-COOH	-OH	脱水縮合1	-OCO-
-COOH	-NH <sub>2</sub>	脱水縮合2	-NHCO-
-COOH	-CHCH <sub>2</sub>	付加反応1	-OCO-
	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$		
-OH	-COOH	脱水縮合1	-COO-
-OH	-OH	脱水縮合3	-O-
-OH	-CHCH <sub>2</sub>	付加反応2	-O-
	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$		
-OH	-NCO	付加反応3	-NHCOO-
-OH	-COOCO-	付加反応4	-COO-
-NH <sub>2</sub>	-COOH	脱水縮合2	-CONH-
-NH <sub>2</sub>	-CHCH <sub>2</sub>	付加反応5	-NH-
	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$		
-NH <sub>2</sub>	-NCO	付加反応6	-NHCONH-
-NH <sub>2</sub>	-COOCO-	付加反応7	-CONH-
-NCO	-OH	付加反応3	-OCONH-
-NCO	-NH <sub>2</sub>	付加反応6	-NHCONH-

【0077】表1における、脱水縮合1はカルボン酸とアルコールの脱水縮合反応であり、例えば公知の酸触媒による脱水反応によりエステル結合が形成され、脱水縮合2はカルボン酸とアミンとの脱水縮合反応であり容易に酸イミド結合が形成され、脱水縮合3は異なるアルコール間の脱水縮合反応であり、酸触媒下に脱水反応を行う方法や、必要に応じてハロゲン化物に誘導したのち金属(Na、K)アルコラートと反応させる方法もありエーテル結合が形成される。

【0078】また表1に於ける付加反応1は、カルボン酸とエポキシドの反応であり、混合加熱することにより容易にエステル結合が形成され、付加反応2はアルコール類とエポキシドの反応であり酸触媒により容易にエーテル結合が形成され、付加反応3はアルコールとイソシアナートとの付加反応であり混合加熱することにより容易にウレタン結合が形成され、付加反応4は酸無水物とアルコールとの反応であり酸触媒によりエステル結合が形成され、付加反応5はエポキシドとアミンとの付加反

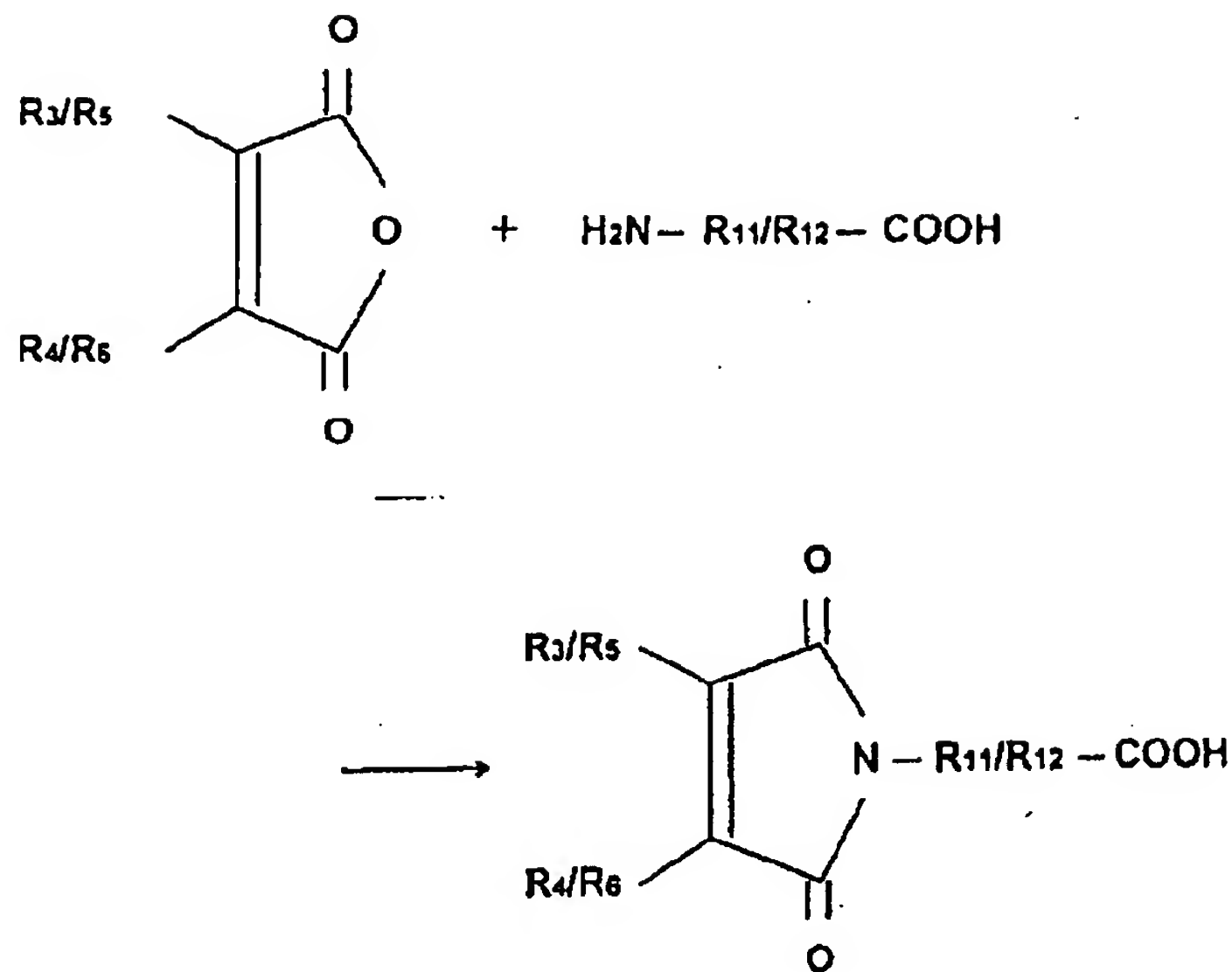
応であり混合することによりアミン結合が形成され、付加反応6はアミン化合物とイソシアナートとの付加反応であり混合することにより容易に尿素結合を形成し、付加反応7はアミン化合物と酸無水物との付加反応であり混合加熱することにより酸イミド結合が形成される。以上の様に、本発明に用いる一般式(2)で表される化合物はいずれも公知の脱水縮合反応又は付加反応を駆使して、比較的容易に合成することができる。

【0079】本発明の一般式(2)の合成に用いられるMI-COOHで表される化合物は、例えば、下記反応式(3)で示される様に、置換無水マレイン酸化合物と1級アミノカルボン酸とから、公知の技術(例えば、D. H. Rich等、「ジャーナル オブ メディカル ケミストリー(J. Med. Chem.)」、18巻、1004頁(1975年)参照)を用いて合成することができる。

【0080】

【化7】

## 反応式 (3)



【0081】(式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>11</sub>およびR<sub>12</sub>は一般式(2)の場合と同じものを表す。)

【0082】上記の反応で用いられる、1級アミノカルボン酸としては、例えば、アスパラギン、アラニン、β-アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、トリプトファン、トレオニン、バリン、リジン、ロイシン、シクロロイシン、3-アミノプロピオン酸、α-アミノ酪酸、4-アミノ酪酸、アミノ吉草酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、2-アミノカプリル酸、3-アミノカプリル酸、6-アミノカプリル酸、8-アミノカプリル酸、2-アミノノナン酸、4-アミノノナン酸、9-アミノノナン酸、2-アミノカプリン酸、9-アミノカプリン酸、10-アミノカプリン酸、2-アミノウンデカン酸、10-アミノウンデカン酸、11-アミノウンデカン酸、2-アミノラウリン酸、11-アミノラウリン酸、12-アミノラウリン酸、2-アミノトリデカン酸、13-アミノトリデカン酸、2-アミノミリスチン酸、14-アミノミリスチン酸、2-アミノペンタデカン酸、15-アミノペンタデカン酸、2-アミノパルミチン酸、16-アミノパルミチン酸、2-アミノヘプタデカン酸、17-アミノヘプタデカン酸、2-アミノステアリン酸、18-アミノステアリン酸、2-アミノエイコサン酸、20-アミノエイコサン酸、アミノシクロヘキサンカルボン酸、アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-3-プロピオン酸等が挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノカルボン酸であればいずれも使用できる。又、ピロリドン、δ-バレロラクタム、ε-カプロラクタム等のラクタム類を使用することもできる。

【0083】上記の置換無水マレイン酸化合物として

は、置換基R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>として前述の置換基の中から選んで組み合わせた化合物がいずれも使用でき、例えば、無水マレイン酸、2-メチル無水マレイン酸、2-エチル無水マレイン酸、2-プロピル無水マレイン酸、2-ブチル無水マレイン酸、2-イソブチル無水マレイン酸、2-クロロ無水マレイン酸、2-フェニル無水マレイン酸、2-トリル無水マレイン酸、2-シクロヘキシル無水マレイン酸、2,3-ジメチル無水マレイン酸、2,3-ジクロロ無水マレイン酸、2,3-ジエチル無水マレイン酸、2-フェニル-3-メチル無水マレイン酸、2-フェニル-3-エチル無水マレイン酸、2-フェニル-3-プロピル無水マレイン酸、2-フェニル-3-ブチル無水マレイン酸、2-フェニル-3-クロロ無水マレイン酸、2-フェニル-3-シアノ無水マレイン酸等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。又、R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>またはR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>とでシクロペンタン環やシクロヘキサン環を形成した化合物も挙げることができる。更に好ましいマレイン酸無水物としては無水マレイン酸、2-メチル無水マレイン酸、2-エチル無水マレイン酸、2-プロピル無水マレイン酸、2-ブチル無水マレイン酸、2-イソブチル無水マレイン酸等を挙げることができる。

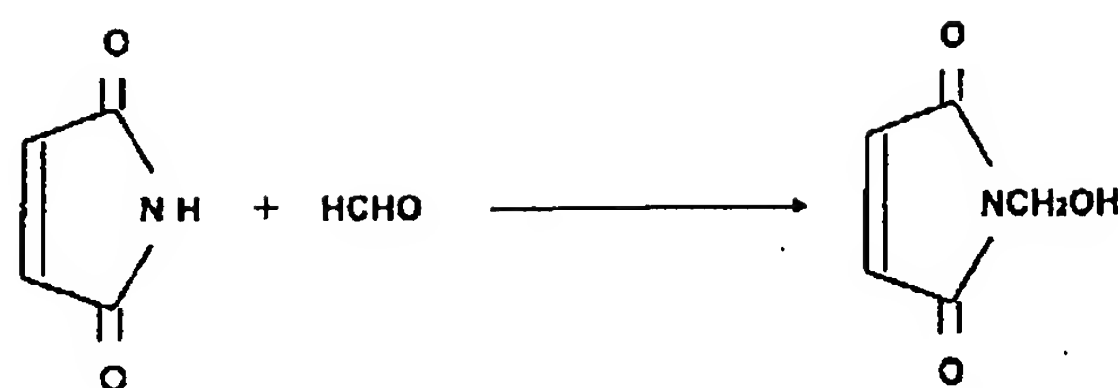
【0084】本発明の一般式(2)の合成に用いられるMI-OHで表される化合物は、例えば、下記反応式

(4)で表されるように、マレイミドとホルムアルデヒドから、或いは、反応式(5)で示されるように、置換無水マレイン酸化合物と1級アミノアルコールとから、公知の技術(例えば、米国特許第2526517号明細書、特開平2-268155号公報参照)等を用いて合成することができる。

【0085】

【化8】

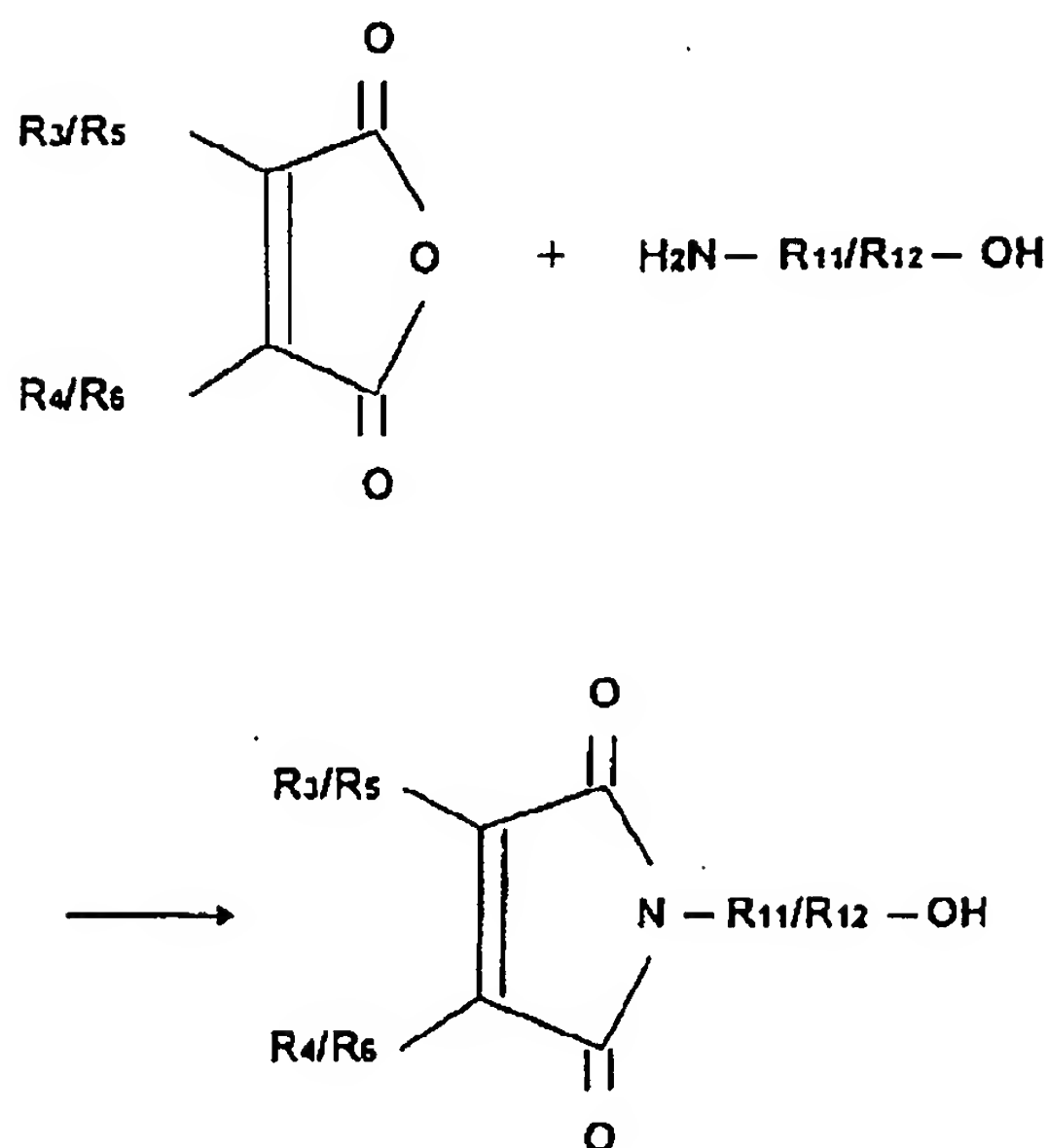
反応式(4)



【0086】

【化9】

反応式(5)



【0087】(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_{11}$ および $R_{12}$ は一般式(2)の場合と同じものを表す。)

【0088】上記の置換無水マレイン酸化合物としては、前述の反応式(3)で説明した置換無水マレイン酸化合物が全て使用できる。又、上記反応で用いられる1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオール-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペンタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、(1-アミノシクロペンタン)メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-アミノ-1-ヘキ

サノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、4-アミノ-1-ピペラジンエタノール、1-アミノメチル-1-シクロヘキサノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、1級アミノアルコールであれば、いずれも使用できる。

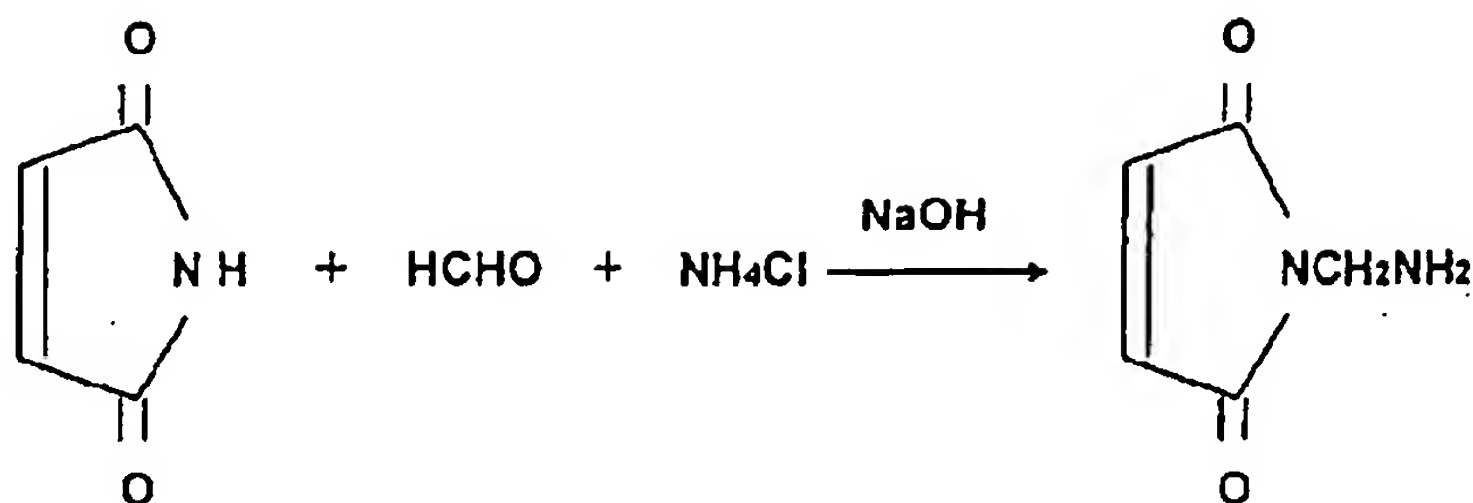
【0089】本発明の一般式(2)の合成に用いられるMI-NH<sub>2</sub>で表される化合物は、例えば、下記反応式(6)で表されるように、マンニッヒ反応を利用してマレイミドとホルムアルデヒド及び塩化アンモニウムから合成される。

【0090】

【化10】



## 反応式 (6)



【0091】また他のMI-NH<sub>2</sub>で表される化合物の合成法としては、例えば、反応式(7)で表されるように、MI-OHで表されるアルコール化合物のアルカリ金属塩とp-トルエンスルホニルクロリドとを反応させて得られるスルホン酸エステルをアンモノリシスすること

により容易にMI-NH<sub>2</sub>で表されるアミン化合物を合成できる。

【0092】

【化11】

## 反応式 (7)



【0093】反応式(7)で合成されるアミン化合物の具体例としては、前述したMI-OHで表されるアルコール化合物のアルコール残基MI-にアミノ基が結合したアミン化合物MI-NH<sub>2</sub>が全て使用でき、例えば、N-(2-アミノエチル)マレイミド、N-(3-アミノプロピル)マレイミド、N-(4-アミノブチル)マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定され

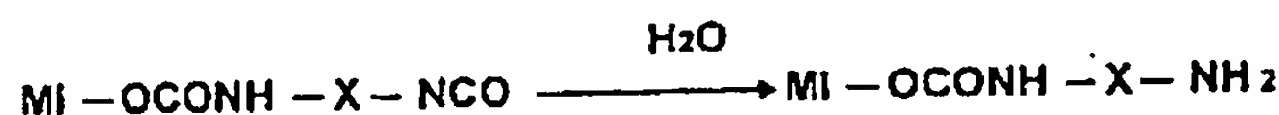
るものではない。

【0094】また別のMI-NH<sub>2</sub>で表される化合物の合成法としては、例えば、反応式(8)で表されるように、後述するMI-NCOで表されるイソシアナート化合物の加水分解反応により容易に合成できる。

【0095】

【化12】

## 反応式 (8)



【0096】従って反応式(8)により得られるアミン化合物は、前述のMI-OHで表されるアルコール化合物類から選ばれたアルコールと後述のOCN-X-NCOで表されるイソシアナート化合物類から選ばれたイソシアナートから導かれるMI-OCONH-X-NH<sub>2</sub>で表されるカルバメート結合をもったアミン化合物である。この反応式(8)で表されるアミン化合物の具体例としては、MI-OHとOCN-X-NCOとの組み合わせにより導かれる化合物全てが本発明化合物(2)の

原料アミン化合物として使用できる。

【0097】本発明の一般式(2)の合成に用いられるMI-NCOで表される化合物は、例えば、下記反応式(9)で示されるように、前述したMI-OHで表される化合物と当量のジイソシアネート化合物OCN-X-NCOとを反応させることにより、得ることができる。

【0098】

【化13】

## 反応式 (9)



【0099】上記のMI-OHで表される化合物は、前述したアルコール化合物が全て使用できる。ジイソシアナート化合物としては、メチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジ

イソシアナート、ブテンジイソシアナート、六フッ化プロパン-1,3-ジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート化合物類、シクロプロパン-1,2-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、1-メチルシ

クロヘキサン-2, 4-ジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート等の脂環族ジイソシアナート化合物類、カルボニルジイソシアナート、カルボキシプロパン-1, 3-ジイソシアナート、リジンジイソシアナート等の酸素を主鎖に含む脂肪族ジイソシアナート化合物類、ジメチルスルホンジイソシアナート、3-ニトラザ-1, 5-ペンタンジイソシアナート等の窒素原子やイオウ原子を含有した脂肪族ジイソシアナート化合物類、1, 3-キシリレンジイソシアナート、1, 3-ジフェニルプロパン-1, 3-ジイソシアナート等の芳香族環をもつ脂肪族ジイソシアナート化合物類、4-フェニルイソシアナート-メチルイソシアナート、ヘキサヒドロベンジジン-4, 4'-ジイソシアナート等の脂肪族・芳香族混合のジイソシアナート化合物類、1-メチル-2, 4-フェニレンジイソシアナート、1, 3-ジクロロベンゼン-2, 4-ジイソシアナート、1-ニトロベンゼン-2, 4-ジイソシアナート、2, 6-ジメチルベンゼン-1, 4-ジイソシアナート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ピレン-3, 8-ジイソシアナート、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート化合物類、ジベンゾフラン-2, 7-ジイソシアナート、9-エチルカルバゾール-3, 6-ジイソシアナート等のヘテロサイクリックジイソシアナート化合物類等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0100】本発明による一般式(2)の化合物合成に用いられる、反応式(2)に於ける $Ay-L-Bz$ で表される原料化合物の中、末端反応基 $A/B$ が $-OH$ である化合物は、2価以上の多価アルコール化合物を挙げることができる。具体例として、例えば、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチレン-1, 3-プロパンジオール、3-アリルオキシ-1, 2-プロパンジオール、5-ヘキセン-1, 2-ジオール、1, 5-ヘキサジエン-3, 4-ジオール、3-シクロペンテン-1, 2-ジオール、2-シクロペンテン-1, 4-ジオール、2-シクロヘキセン-1, 4-ジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ジペンタエリスリトール、「高分子データ・ハンドブック-基礎編」(高分子学会編、培風館発行、1998年改訂版)296~322頁に記載の多価アルコール化合物類を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また分子量が1万以下のポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド等のポリアルキレンオキシド類や前述のポリアルコール類のエチレンオキシド変性物等も使用でき

る。更に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)等の多価水酸基化合物等も好適に使用できる。

【0101】本発明による一般式(2)の化合物合成に用いられる、反応式(2)に於ける $Ay-L-Bz$ で表される原料化合物の中、末端反応基 $A/B$ が $-NH_2$ である化合物は、2価以上の多価アミン化合物を挙げることができる。具体例として、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、2, 3-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン化合物類、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 3-ジアミノカンフェン、1, 3-ジアミノヘキサン等の脂環式ジアミン化合物類、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2, 6-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノナフトール、4, 6-ジアミノ-2-メチルフルオログルシン等の芳香族ジアミン化合物類、2-アミノ-1-エチルアミノブタントリメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタントリメチレンジアミン、ビス-(2-アミノベンジル)エチルアミン、4, 4', 4''-トリアミノトリベンジルアミン等の多価アミン化合物類等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0102】本発明による一般式(2)の化合物合成に用いられる、反応式(2)に於ける $Ay-L-Bz$ で表される原料化合物の中、末端反応基 $A/B$ がエポキシドである化合物は、1分子中に2個以上の末端エポキシドを持つ化合物を挙げることができる。具体例として、(メチル)エピクロロヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノールF及びそのエチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド変性物等から合成されるエピビス型の分子量が1万以下のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、フェノール、ビフェノール等と(メチル)エピクロロヒドリンとの分子量が1万以下の反応物、テレフタル酸やイソフタル酸、ピロメリット酸のグリシジルエステル等の分子量が1万以下の芳香族エポキシ樹脂、又(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類や、そのアルキレンオキシサイド変性物の分子量が1万以下のポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の脂肪族多価アルコールや、そのアルキレン

オキサイド変性物のグリシジルエーテル、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等のカルボン酸のグリシジルエステル、多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオール分子量が1万以下のグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートの分子量が1万以下の共重合体、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエン等の分子量が1万以下の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0103】本発明による一般式(2)の化合物合成に用いられる、反応式(2)に於けるA<sub>y</sub>-L-B<sub>z</sub>で表される原料化合物の中、末端反応基A/Bが-COOHである化合物は、2価以上の多価カルボン酸化合物を挙げることができる。具体例として、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、グルタル酸、グルタコン酸、アジピン酸、ジチオアジピン酸S, S'-ジプロピル、ムコン酸、ガラクトール酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸等の脂肪族ジカルボン酸化合物類、1, 1-シクロプロパンジカルボン酸、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸、1, 1-シクロブタンジカルボン酸、1, 2-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、ピン酸、ホモピン酸、1, 1-シクロペンタンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキサジカルボン酸、1, 1-シクロヘキサン二酢酸、1, 4-(2-ノルボルネン)ジカルボン酸、2, 3-ビスクロ(2, 2, 2)オクタンジカルボン酸、2, 5-ジオキソ-1, 4-ビスクロ(2, 2, 2)オクタンジカルボン酸、1, 5-ビスクロ(3, 2, 2)ノナンジカルボン酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸、2, 6-スピロ(3, 3)ヘプタンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸化合物類、フタル酸、イソフタル酸、ジチオフタル酸S, S'-ジプロピル、4-メチルイソフタル酸、4, 5-ジメチルイソフタル酸、4-クロロイソフタル酸、4, 5-ジクロロイソフタル酸、テレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、2, 5-ジブromoテレフタル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、1, 4-アントラセンジカルボン酸、1, 6-アントラキノンジカルボン酸、3, 4-ビフェニルジカルボン酸、4, 4"-p-テルフェニルジカルボン酸、4, 4"-p-クアテルフェニルジカルボン酸、3, 3'-メチレン二安息香酸、2, 2'-ビベンジルジカルボン酸、4, 4'-トランジカルボン酸、4,

4'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-オキシ二安息香酸、4, 4'-チオ二安息香酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、4, 4'-ジチオ二安息香酸、4, 4'-アゾベンゼンジカルボン酸、ホモフタル酸、2-カルボキシ桂皮酸等の芳香族ジカルボン酸化合物類、オキシ二酢酸、5-オキサセバシン酸、7-オキサトリデカン二酸、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジプロピオン酸、p-カルボキシフェノキシ酢酸、チオ二酢酸、スルホニル二酢酸、エチレンジチオ二酢酸、ビス(2-カルボキシエチル)メチルホスフィンオキシド等の主鎖にヘテロ原子を含むジカルボン酸化合物類、2, 3-フランジカルボン酸、2, 3-チオフレンジカルボン酸、2, 6-テトラヒドロピランジカルボン酸、2, 8-フェノキサチンジカルボン酸、2, 5-ピロールジカルボン酸、2, 5-インドールジカルボン酸、3, 6-カルバゾールジカルボン酸、2, 4-ピリジンジカルボン酸、2, 6-ピラジンジカルボン酸等の複素環を含むジカルボン酸化合物類、ヘミメリチック酸、トリメリチック酸、トリメリック酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタン四カルボン酸、ピロメリチック酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリチック酸等の多価カルボン酸化合物類等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また更に、共重合可能な反応基をもつカルボン酸化合物類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等を共重合させて得た分子量が1万以下、好ましくは5000以下のカルボン酸基含有のオリゴマーや重合体等も、本発明による一般式(2)の原料化合物として使用することができる。

【0104】本発明による一般式(2)の化合物合成に用いられる、反応式(2)に於けるA<sub>y</sub>-L-B<sub>z</sub>で表される原料化合物の中、末端反応基A/Bが-NCOである化合物は、2価以上の多価イソシアナート化合物を挙げることができる。具体例としては、例えば、メチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ヘキサデカメチレンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、六フッ化プロパン-1, 3-ジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート化合物類、シクロプロパン-1, 2-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、1-メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート等の脂環族ジイソシアナート化合物類、カルボニルジイソシアナート、カルボキシプロパン-1, 3-ジイソシアナート、リンジイソシアナート等の酸素を主鎖に含む脂肪族ジイソシアナート化合物類、ジメチルスルホンジイソシアナート、3-ニトラザ-1, 5-ペンタンジイソシアナート等の窒素原子やイオウ原子を含有した脂肪族ジイソシアナート化合物類、1, 3-キシリレンジイソシアナート、1, 3-ジフェニルプロパン-1, 3-ジイソシアナート等の芳香族環をもつ脂肪族ジイソシアナート化合物類、4-フェニルイソシアナート-メチルイソシ



アナート、ヘキサヒドロベンジジン-4, 4'-ジイソシアナート等の脂肪族・芳香族混合のジイソシアナート化合物類、1-メチル-2, 4-フェニレンジイソシアナート、1, 3-ジクロロベンゼン-2, 4-ジイソシアナート、1-ニトロベンゼン-2, 4-ジイソシアナート、2, 6-ジメチルベンゼン-1, 4-ジイソシアナート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、ピレン-3, 8-ジイソシアナート、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート化合物類、ジベンゾフラン-2, 7-ジイソシアナート、9-エチルカルバゾール-3, 6-ジイソシアナート等のヘテロサイクリックジイソシアナート化合物類、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアナート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアナート、ポリメリックMDI等の多価イソシアナート化合物類、更にはジイソシアナートのダイマーやトリマー等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0105】本発明による一般式(2)の化合物合成に用いられる、反応式(2)に於ける $A_y-L-B_z$ で表される原料化合物の中、末端反応基A/Bが $-COOC$

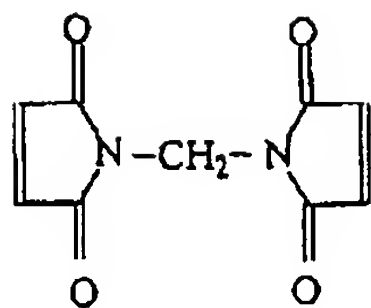
O-である化合物は、同一分子内に2個以上の酸無水基を含有した化合物を挙げることができる。具体例としては、例えば、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)テトラリン-1, 2-ジカルボン酸無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリチック酸二無水物、4, 4'-ビフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、エチレンジアミンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0106】本発明に使用される一般式(1)及び一般式(2)で表される、同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物としての具体例としては、例えば、以下の化合物1~57を例示できる。

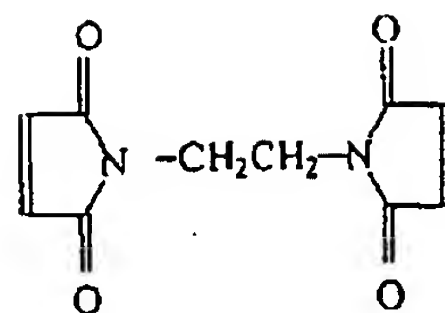
【0107】

【化14】

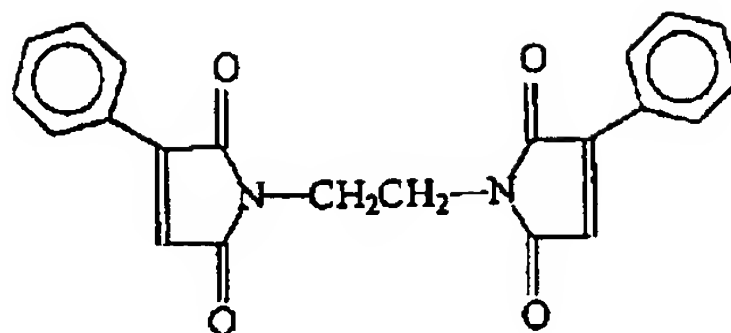
1



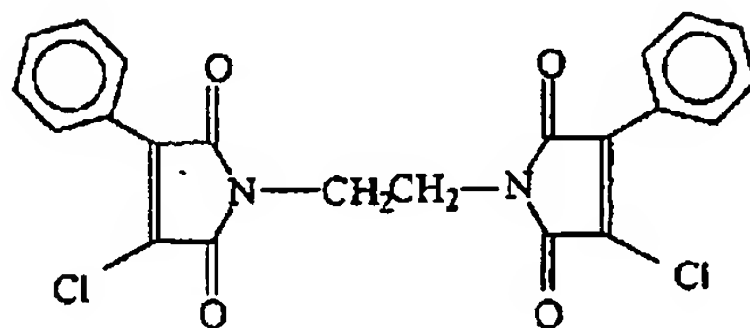
2



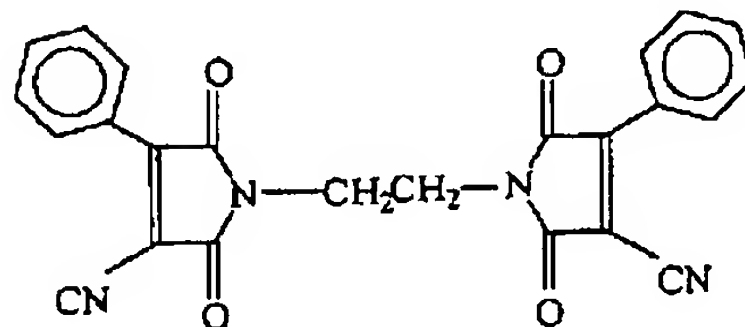
3



4



5



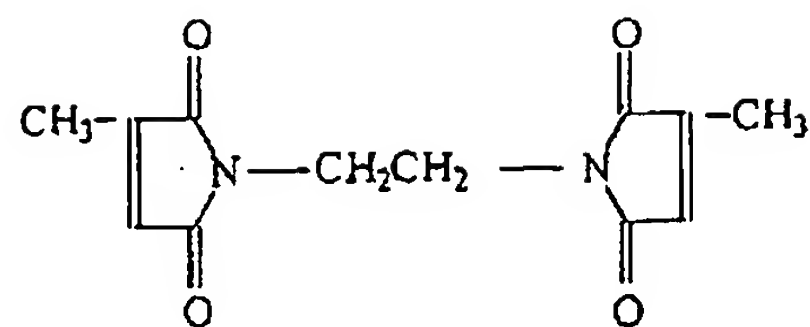
【0108】

【化15】

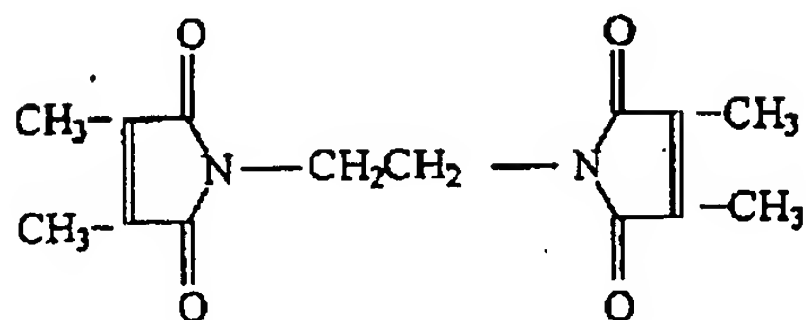
6

【0109】

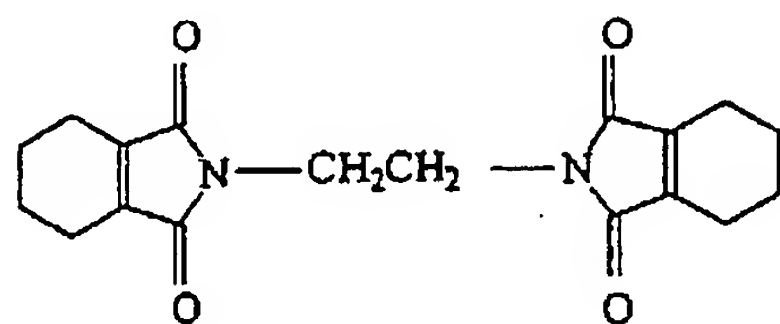
【化16】



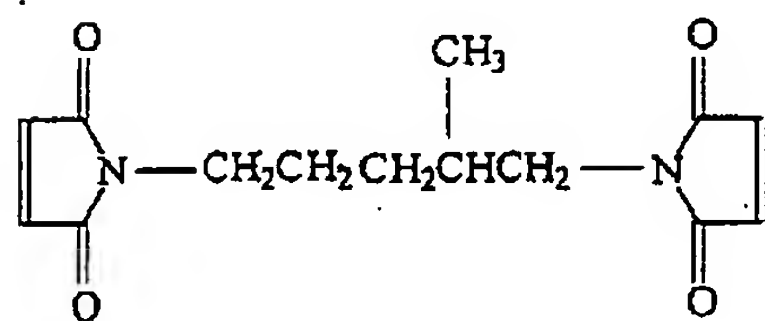
7



8

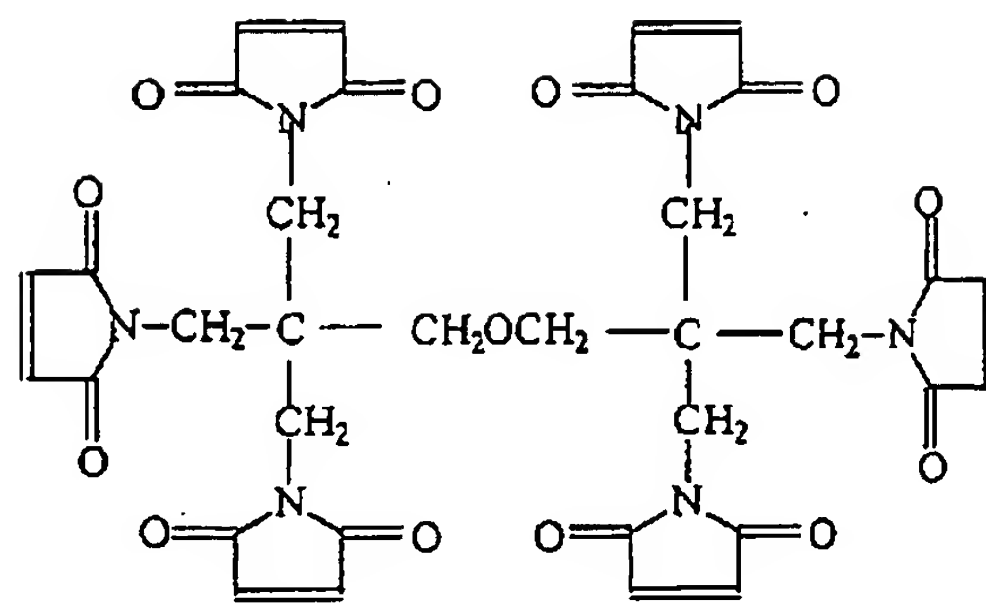


9

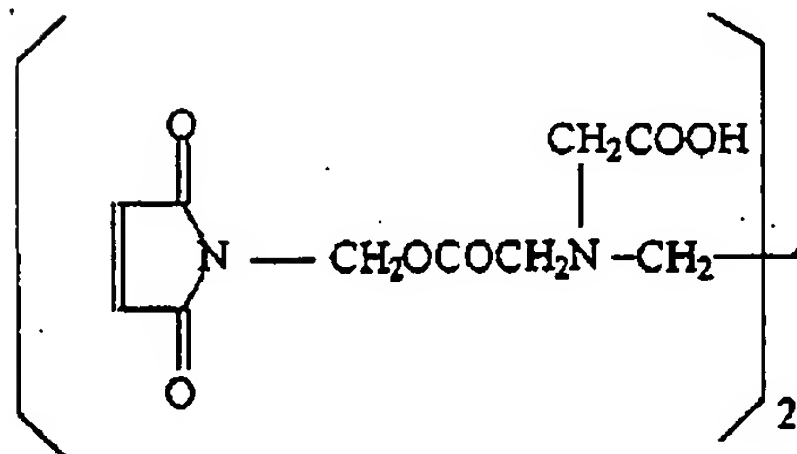




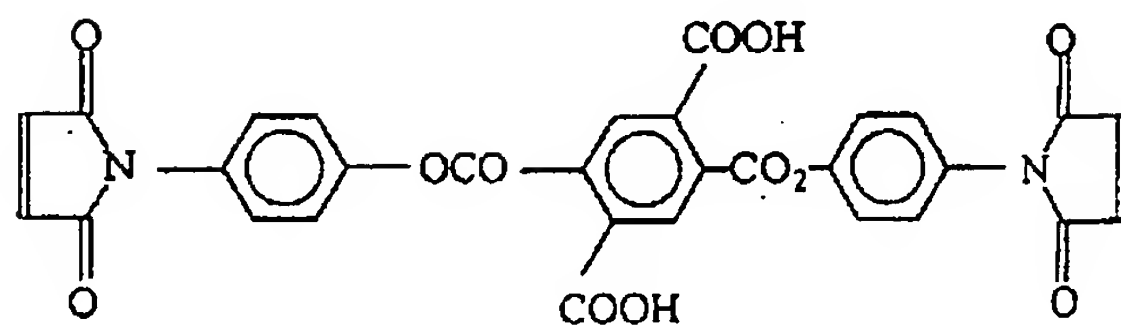
10



11

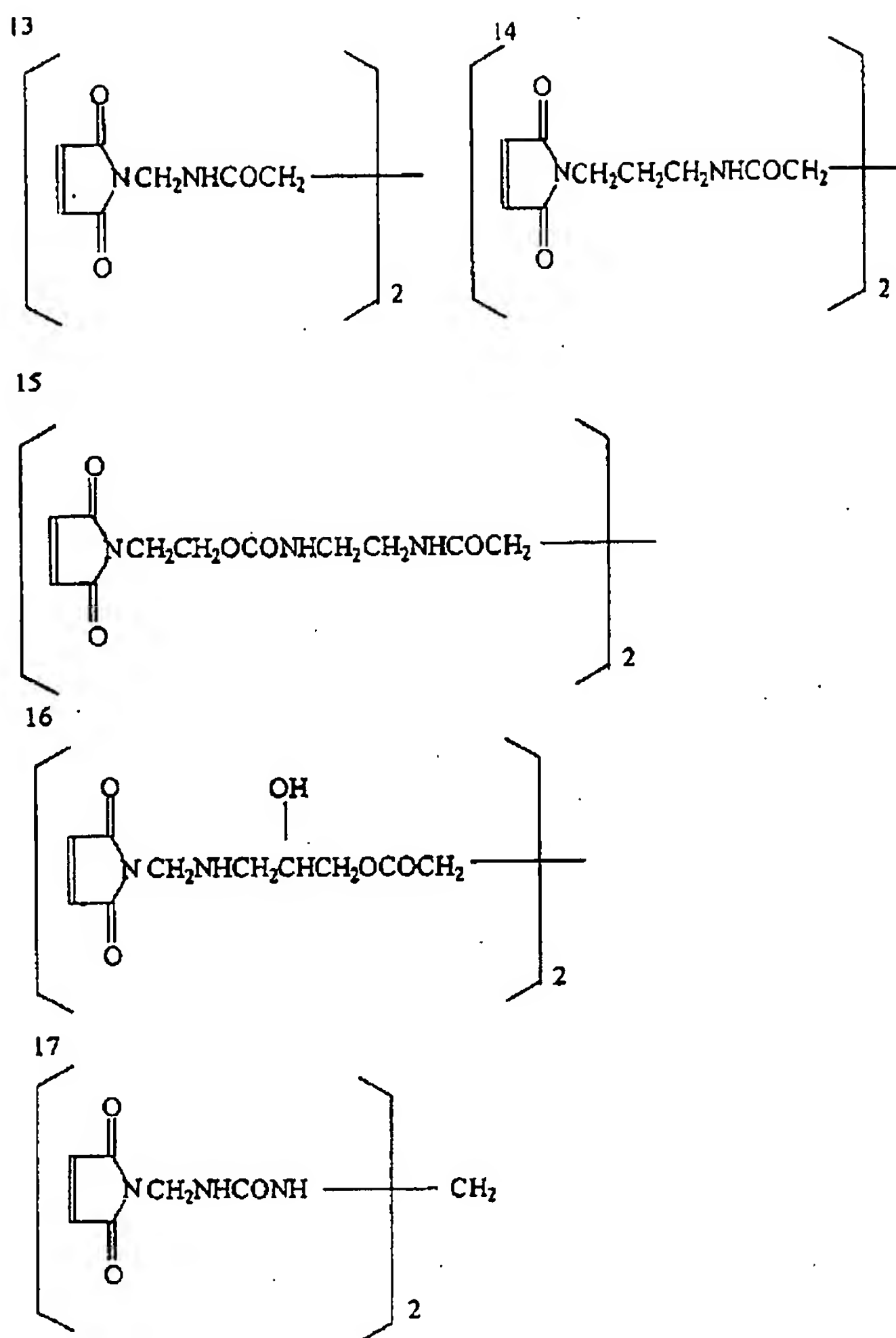


12



【0110】

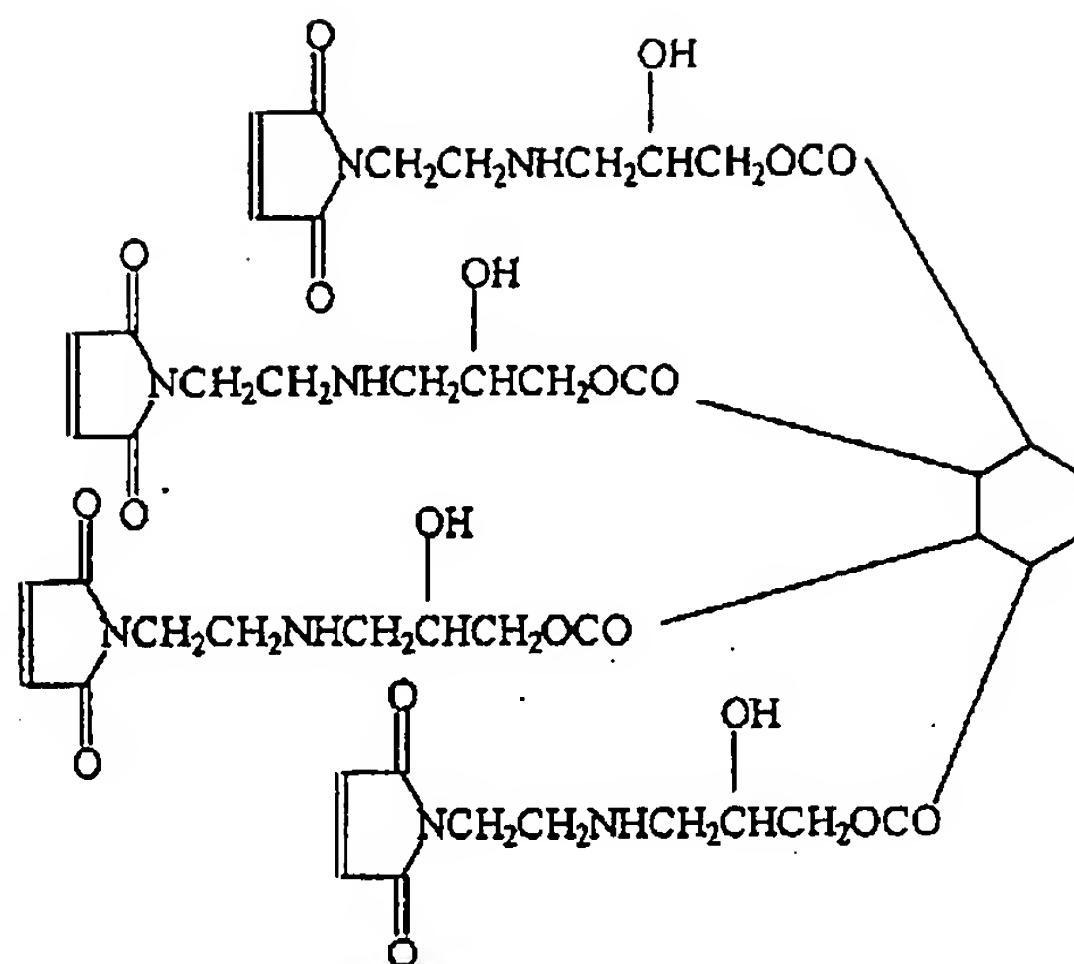
【化17】



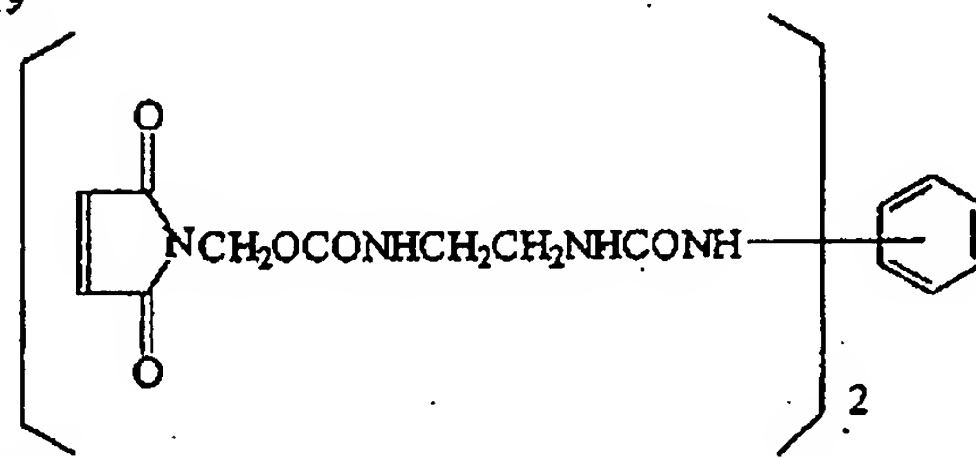
【0111】

【化18】

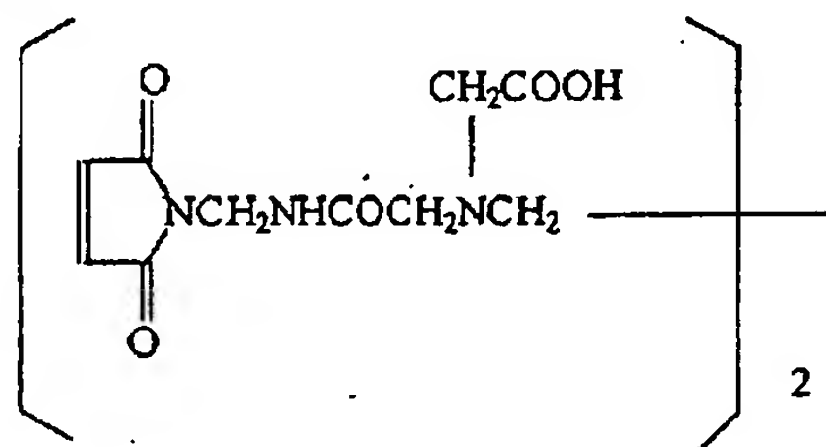
18



19



20

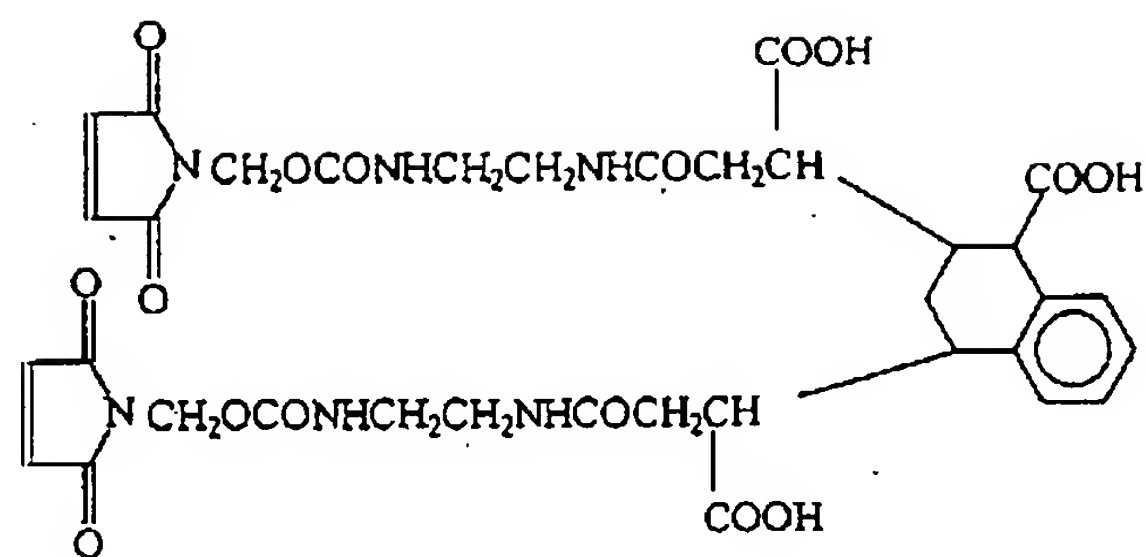


【0112】

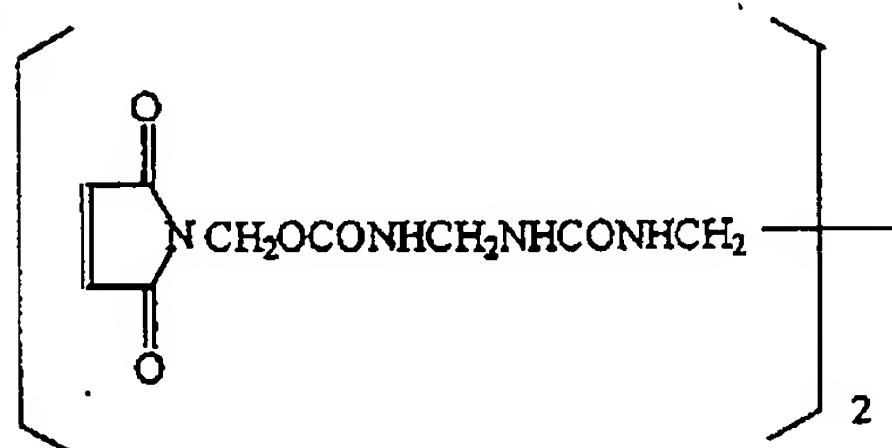
【化19】



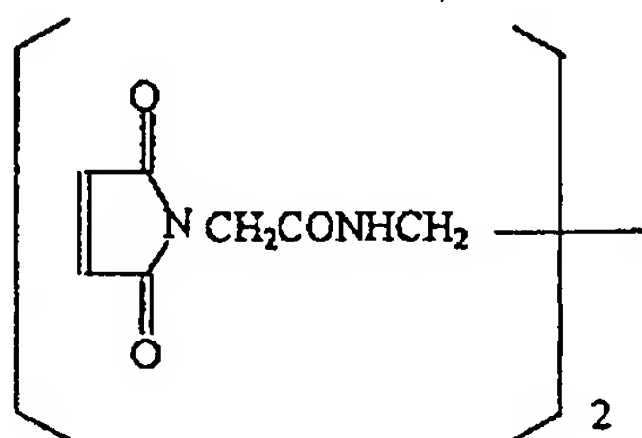
21



22



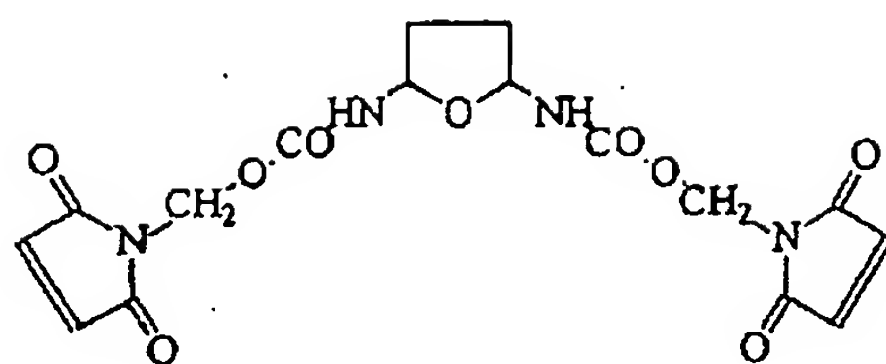
23



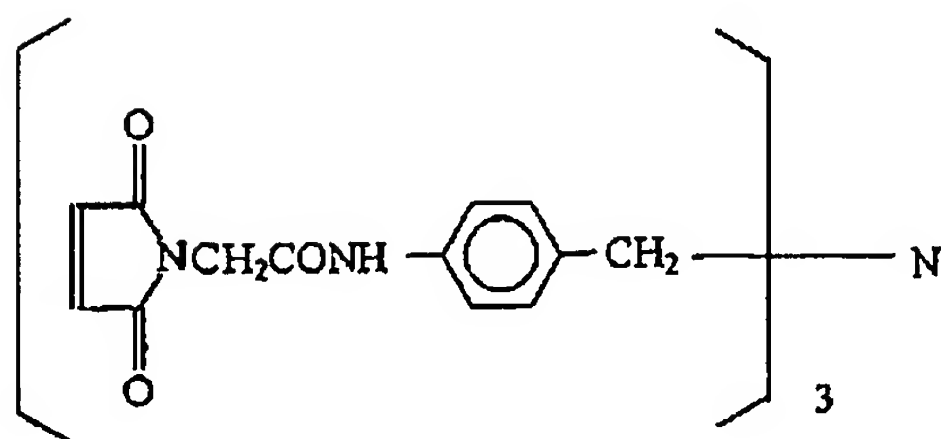
【0113】

【化20】

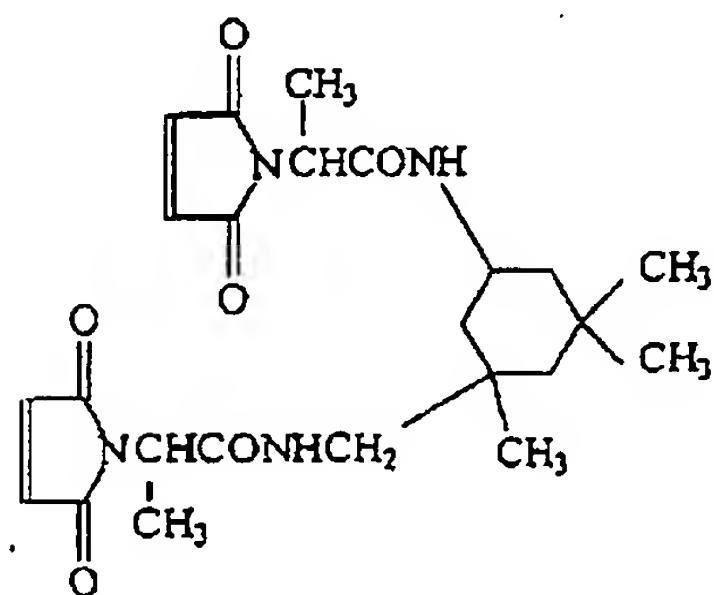
24



25

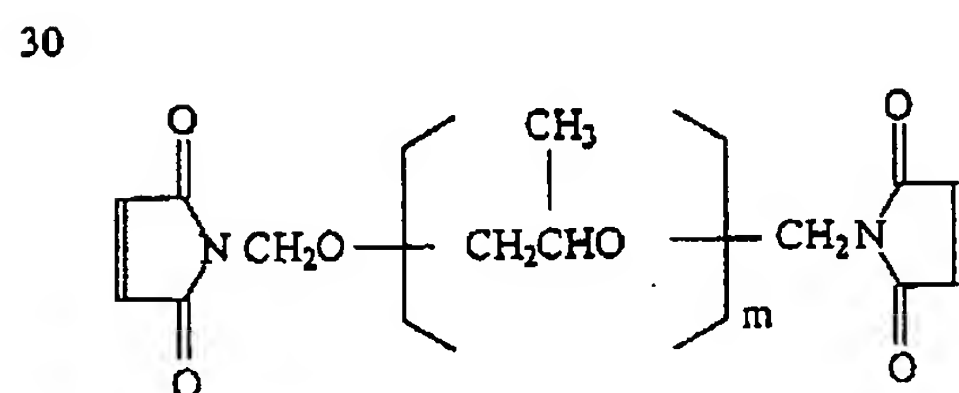
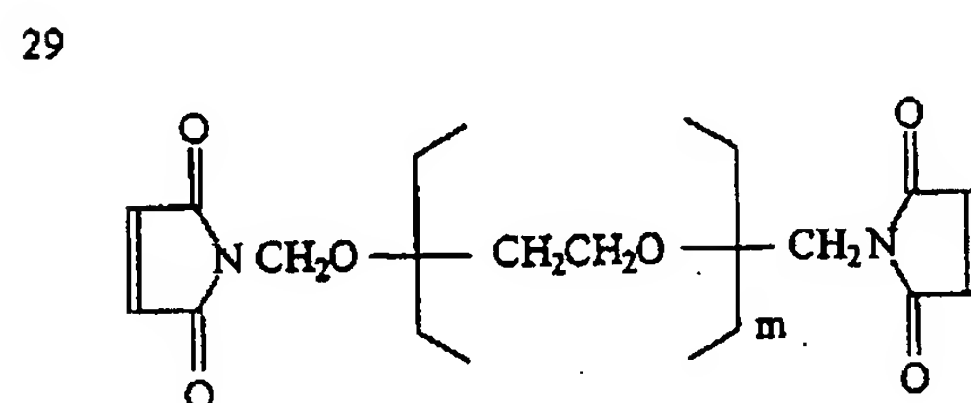
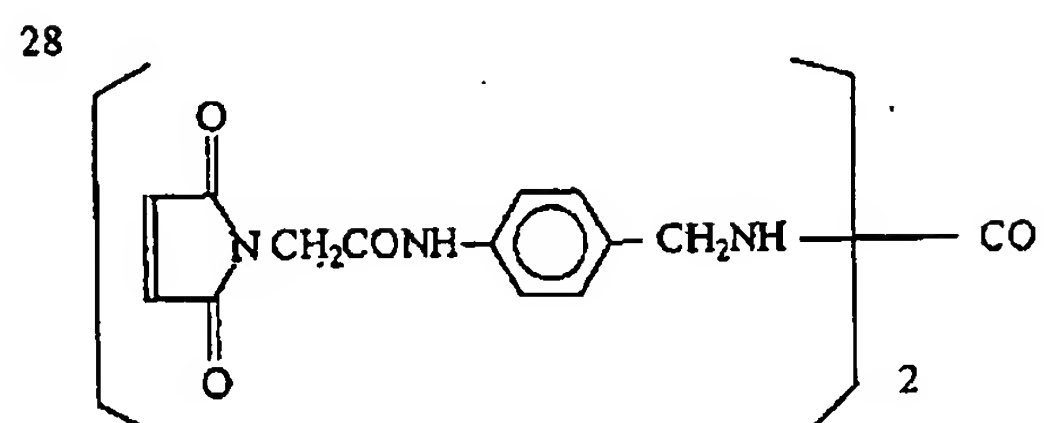
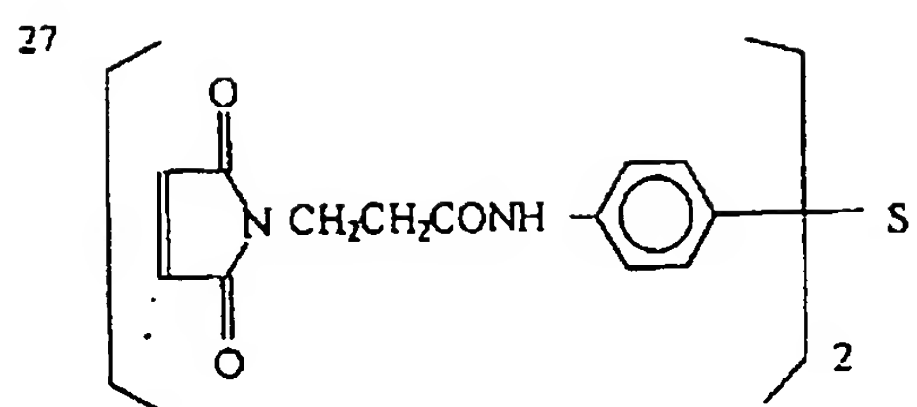


26



【0114】

【化21】

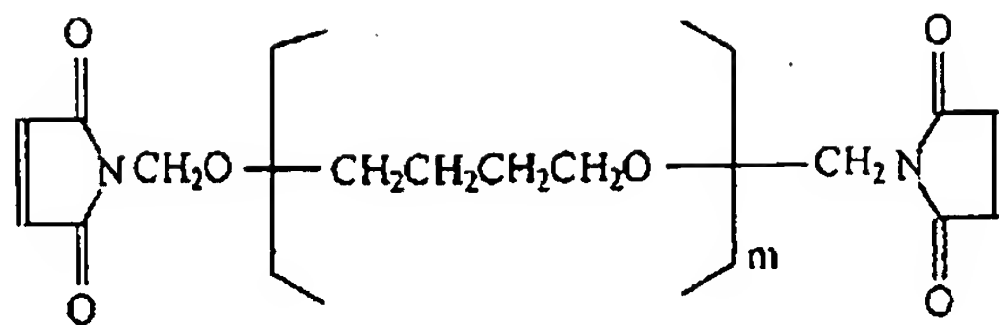


【0115】

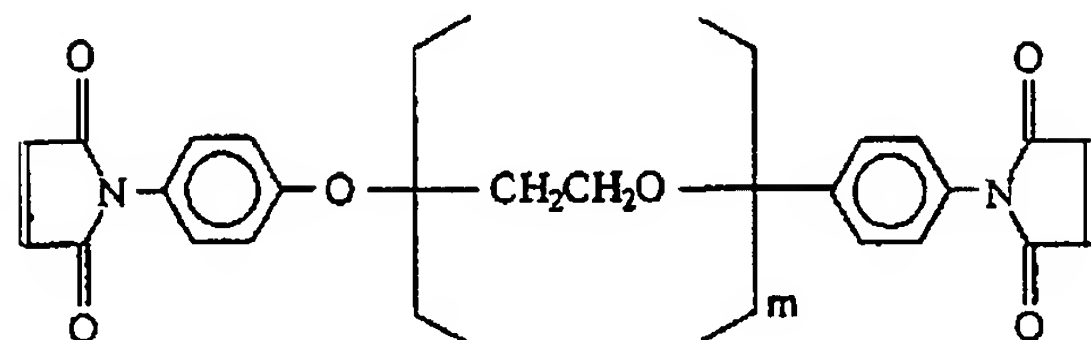
【化22】



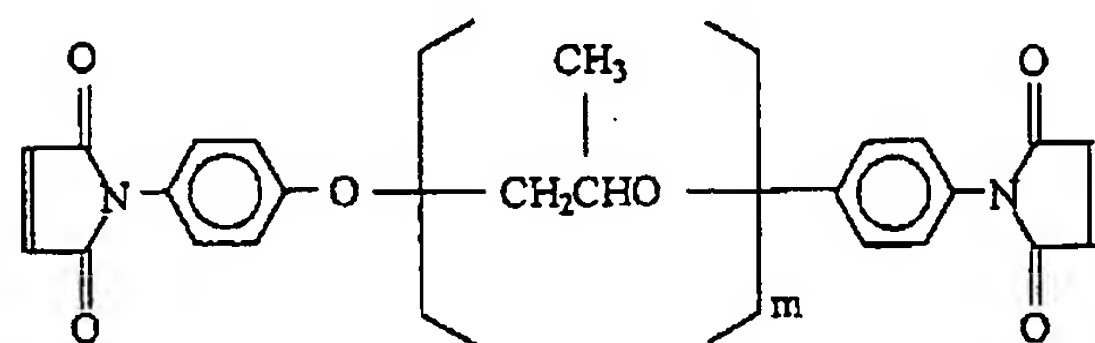
31



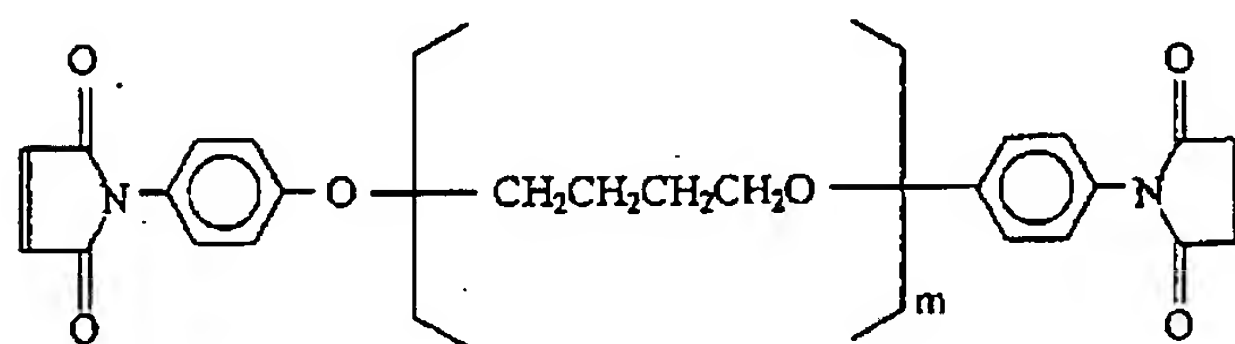
32



33



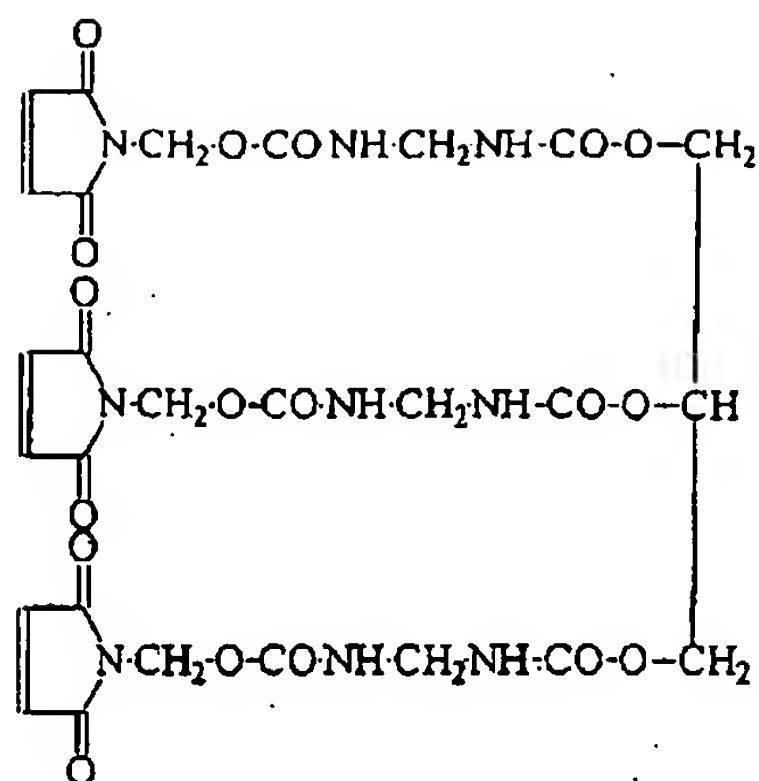
34



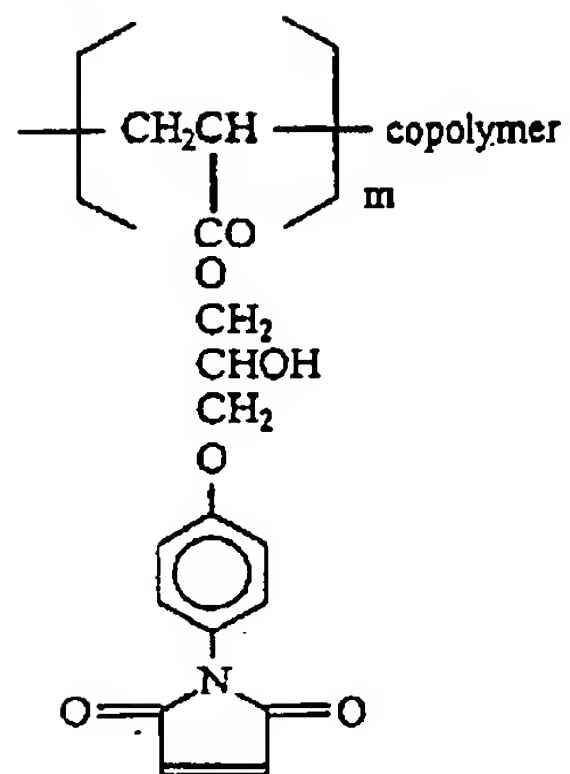
【0116】

【化23】

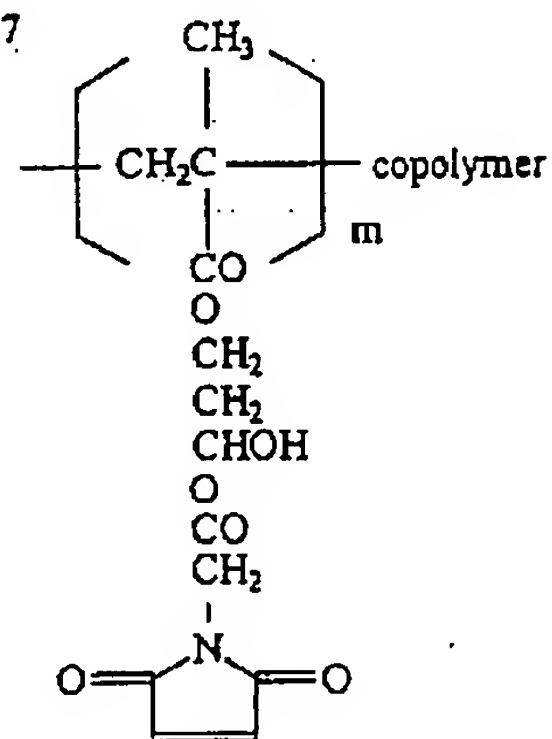
35



36

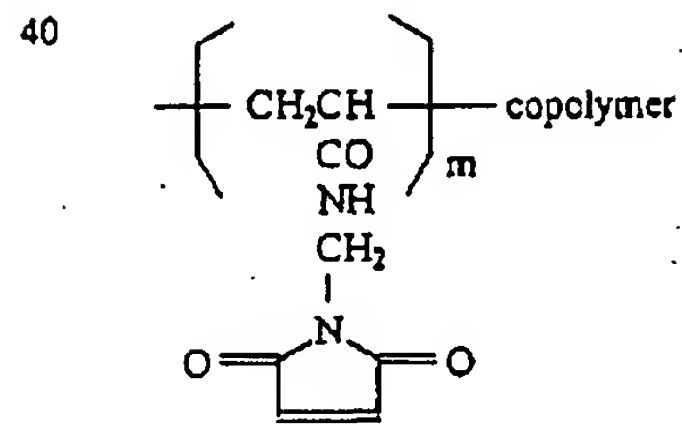
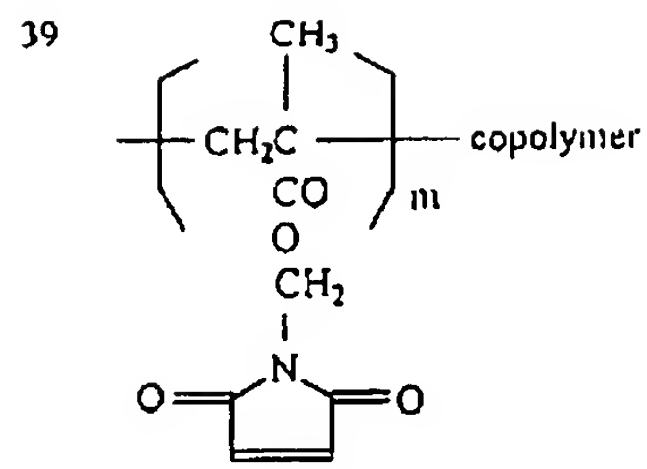
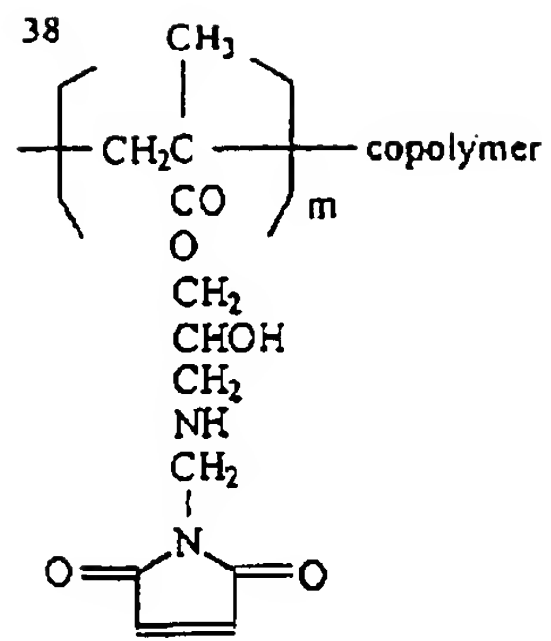


37

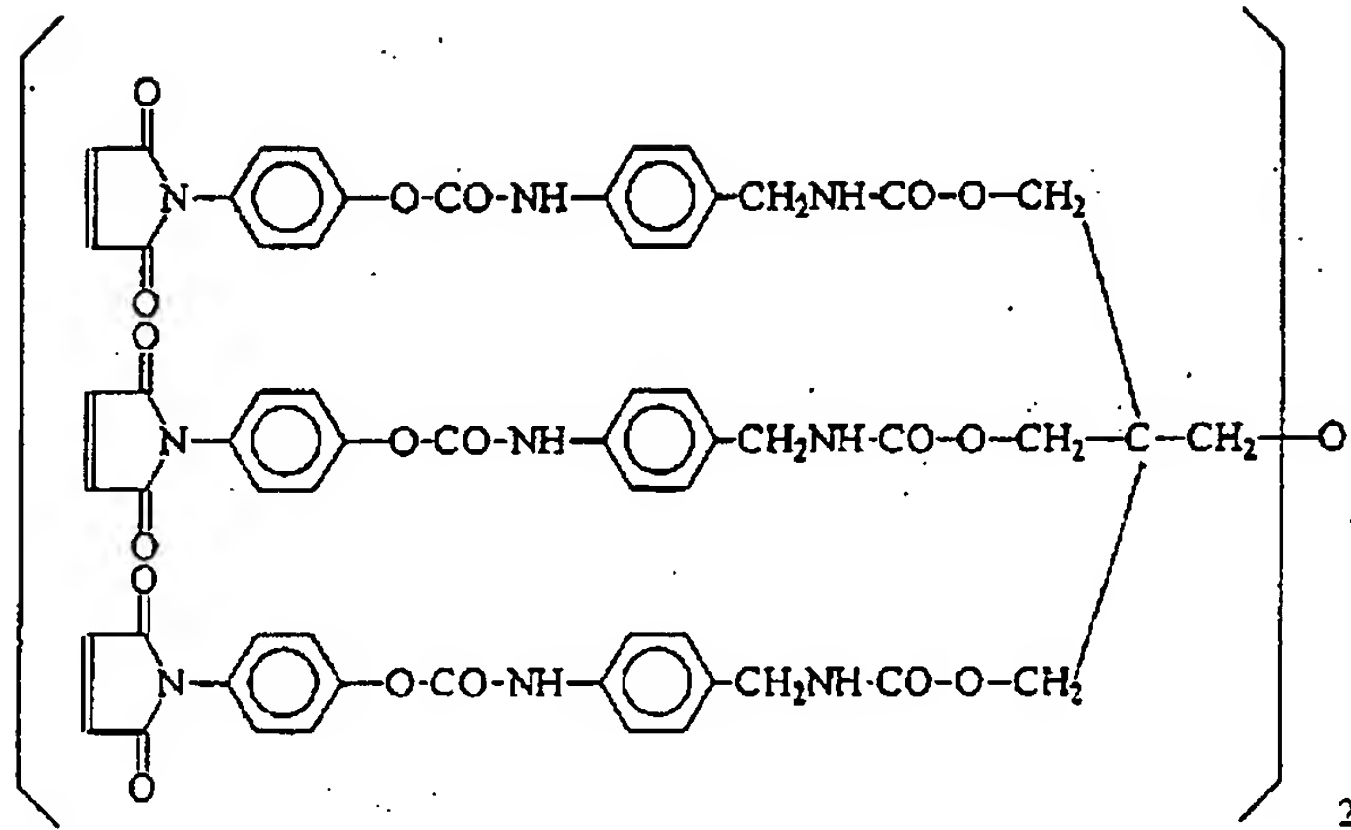


【0117】

【化24】



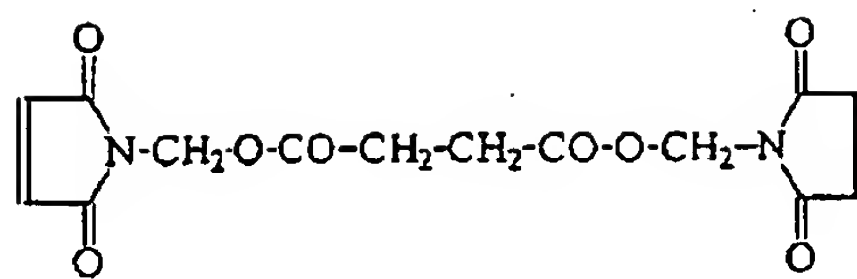
41



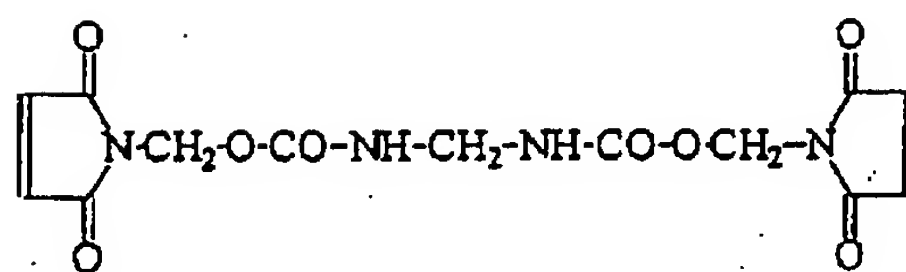
【0118】

【化25】

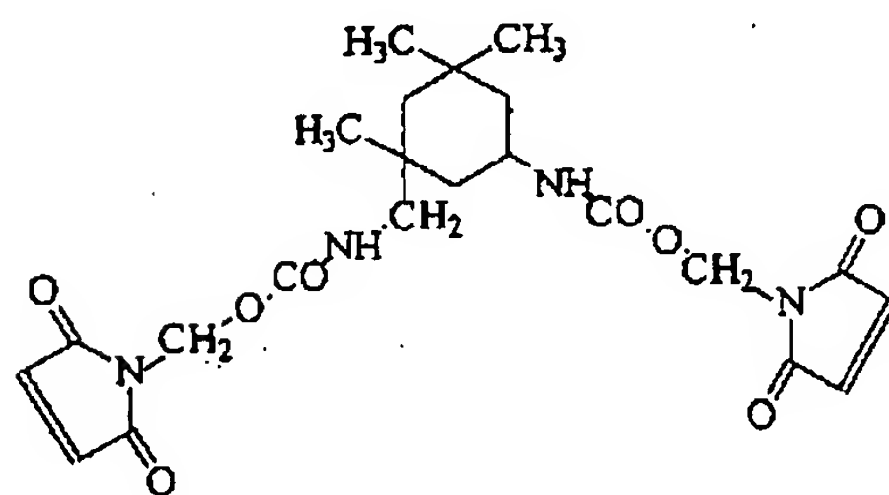
42



43



44

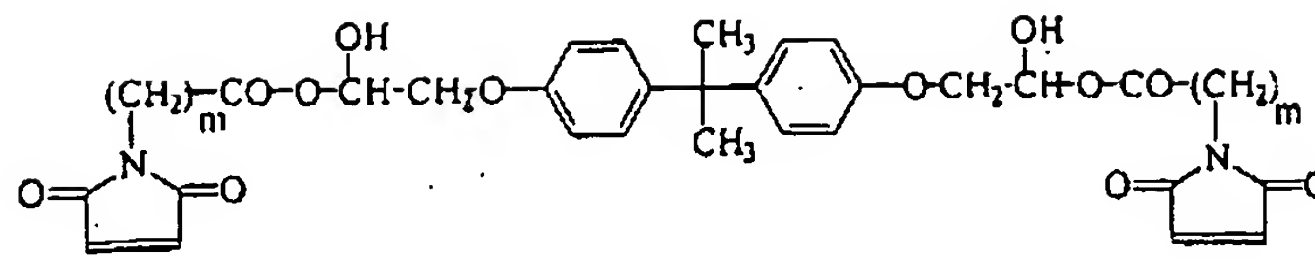


【0119】

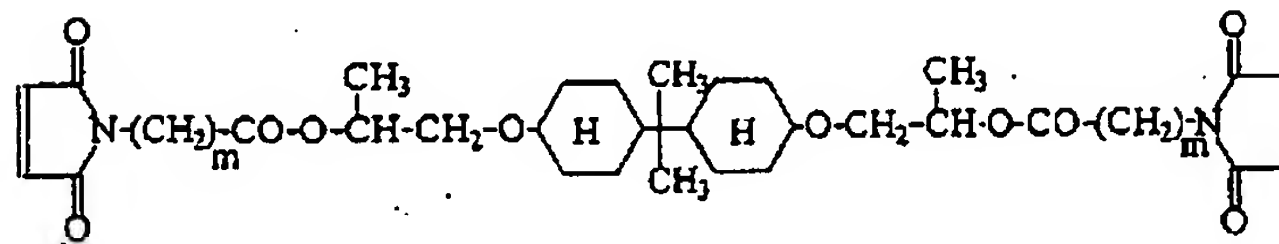
【化26】



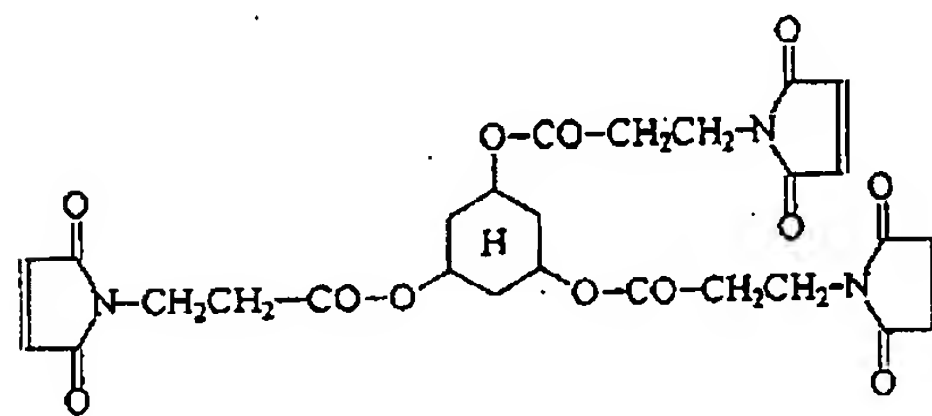
45



46



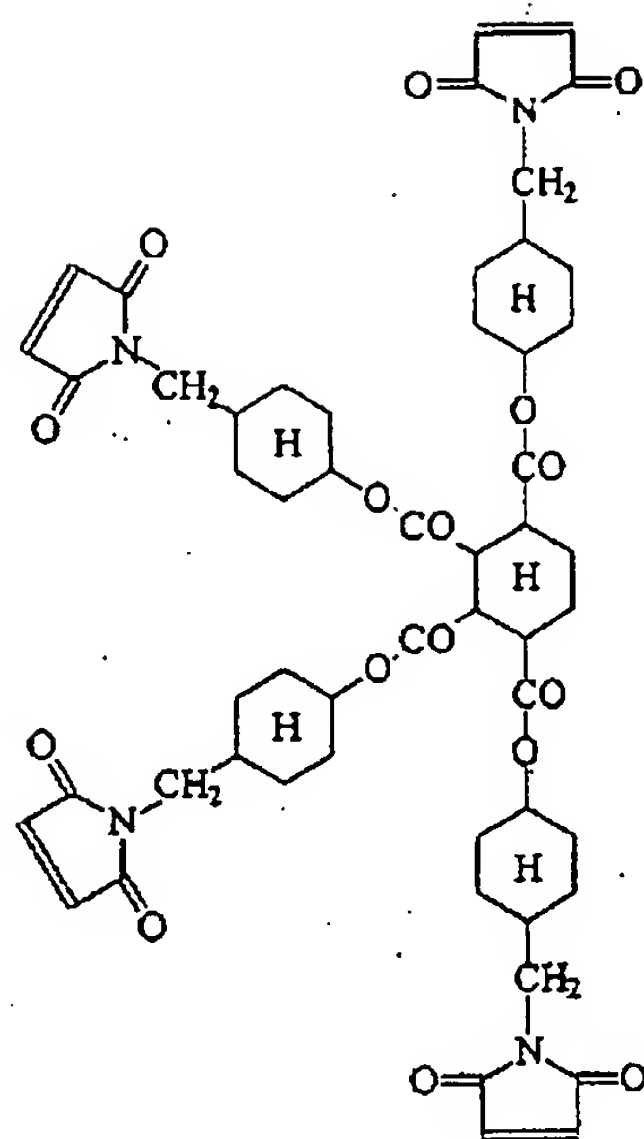
47



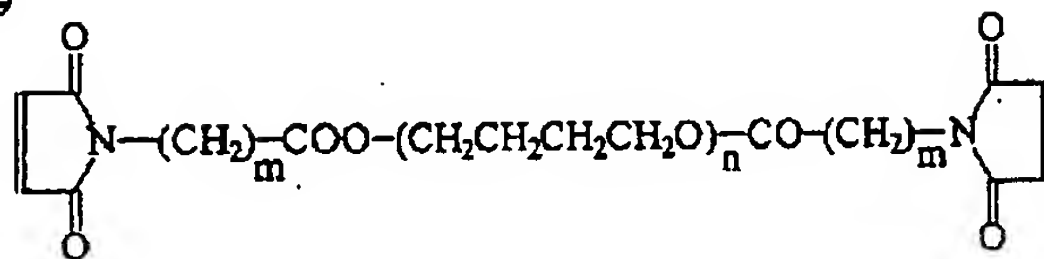
【0120】

【化27】

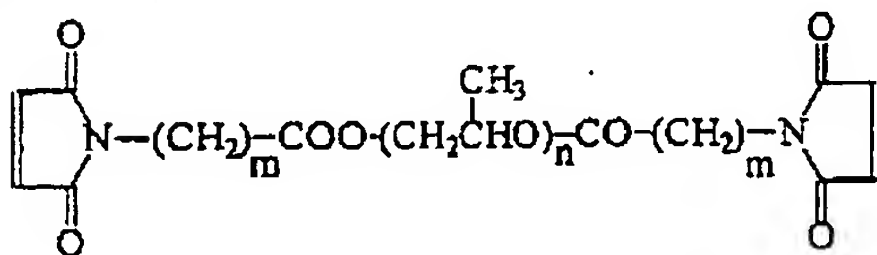
48



49



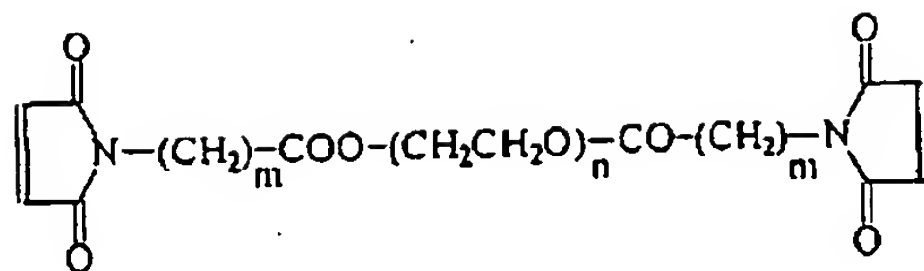
50



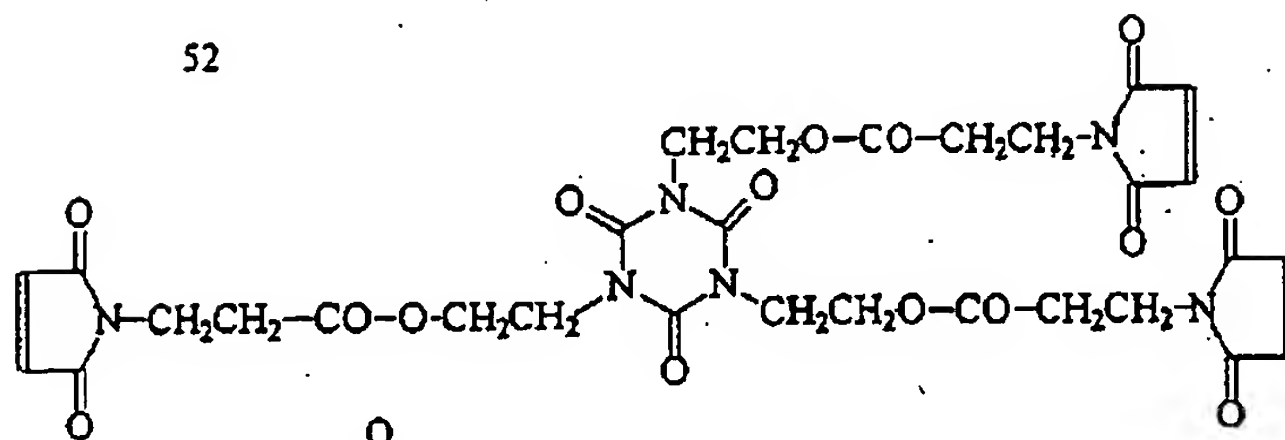
【0121】

【化28】

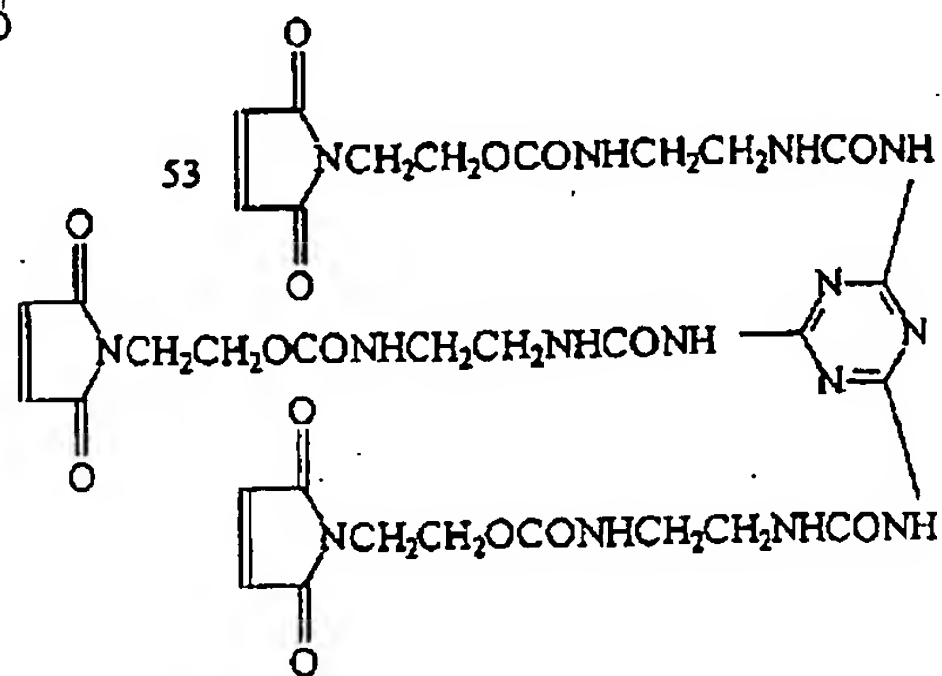
51



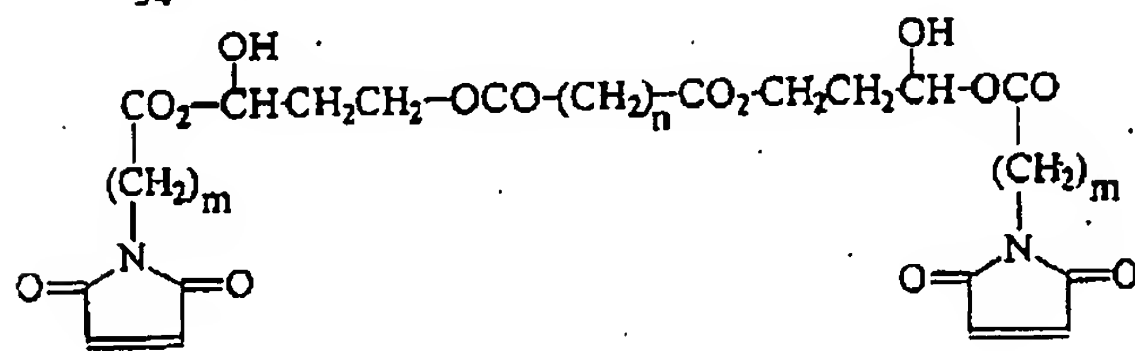
52



53



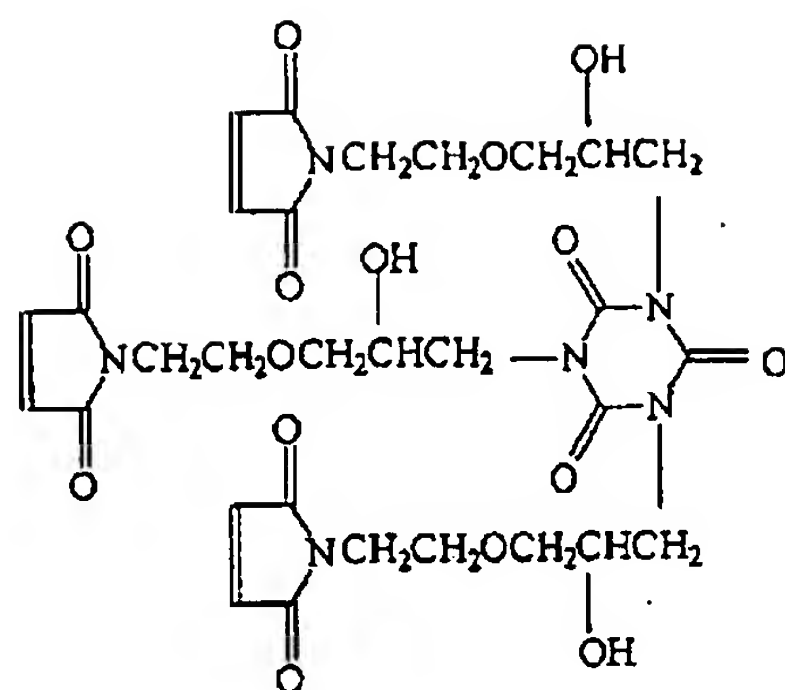
54



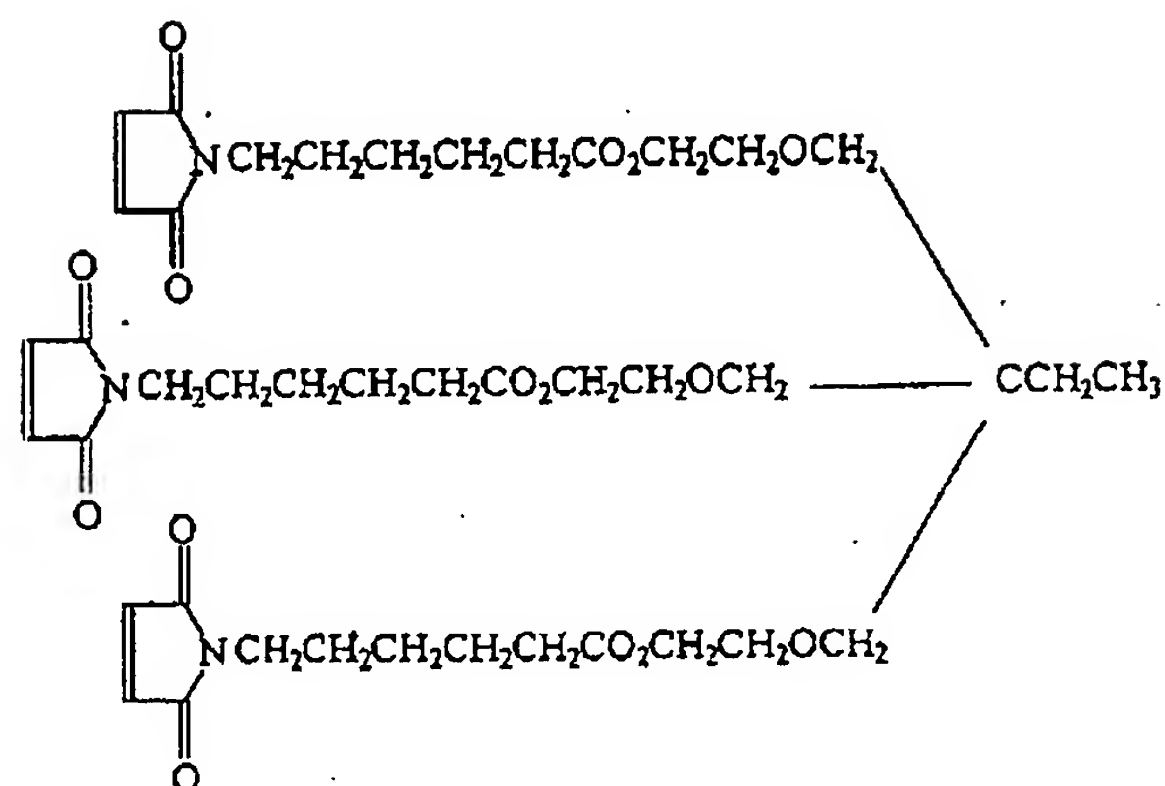
【0122】

【化29】

55



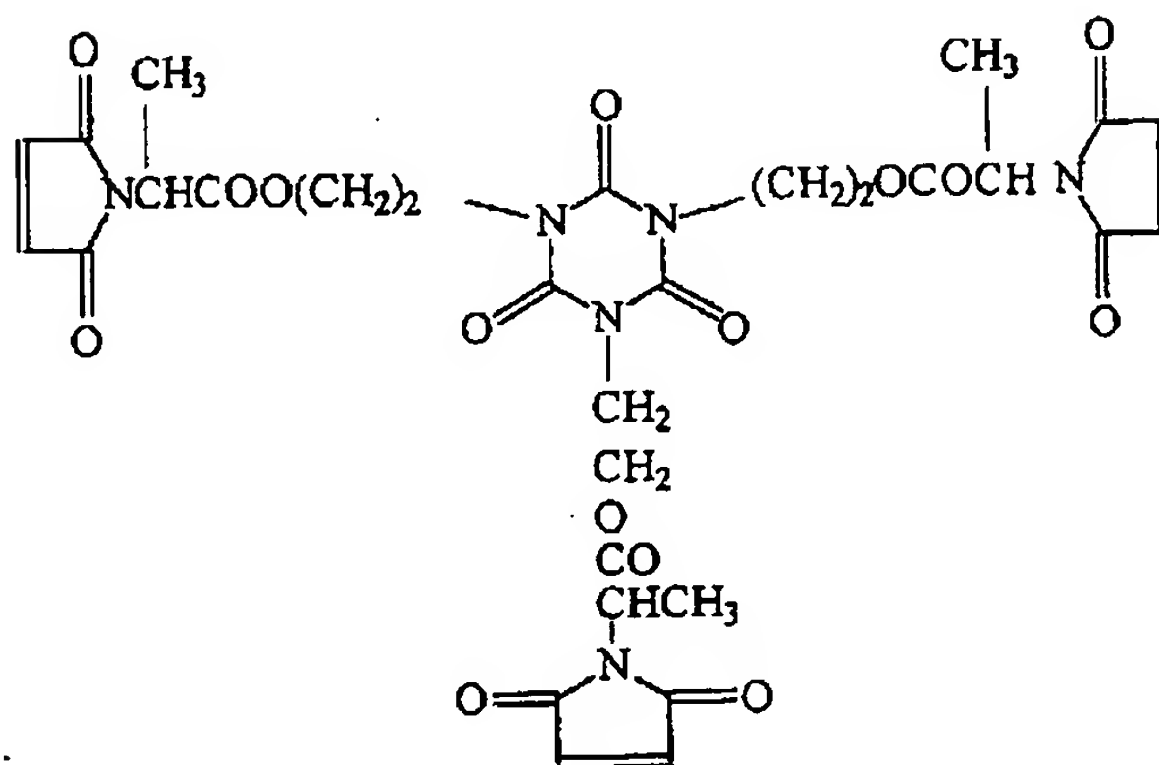
56



【0123】

【化30】

57



【0124】(尚、上記具体例化合物中、 $n$ および $m$ は整数を表す。また、コポリマーの場合には、分子量が1万以下の化合物である。また具体例化合物番号45以下57までの化合物は、本発明による新規のマレイミド化合物である。)などを挙げることができるが、これらに

限定されるものではない。

【0125】本発明に使用される同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物の分子量は1万以下、好ましくは5000以下、特に好ましくは分子量が2000以下である。本発明に使用される同一分子内に2個以



上のマレイミド基を有する化合物の使用量は、感光性組成物の固形分に対して5から70重量%の範囲が好ましい。添加量が5重量%以下の場合には、光照射した後の画像部に於ける架橋重合が十分ではなく、70重量%を越えて使用した場合には現像液への溶解性、アルミニウム基版との接着性等に問題が生じ、いずれの場合にも平版印刷版原版としての特性に問題が発生する。

【0126】光重合開始剤としては、例えば、米国特許第2367661号明細書に記載されている $\alpha$ -カルボニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル、米国特許第2722512号明細書に記載されている $\alpha$ -炭化水素置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書に記載されている多族キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載されているトリアリールビイミダゾール・p-アミノフェニルケトンの組合せ、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル-s-トリアジン系化合物、米国特許第4212970号明細書に記載されているオキサジアゾール系化合物、米国特許第3751259号明細書に記載されているアクリジン及びフェナジン化合物、特公昭51-48516号公報に記載されているベンゾチアゾール系化合物、特開昭61-83530号、同61-117532号および同62-161802号に記載された化合物等が挙げられ、その使用量は組成物の固形分に対して0.5~20重量%の範囲が好ましい。

【0127】本発明に用いる弗素系界面活性剤は、感光性層を表面が親水性処理された基板上に塗布するに際して塗布ムラ等が生じなくするレベリング作用を行うと共に、感光層中にあっては表面に配向して、フィンガープリントの防止、耐刷性向上、光透過性向上等の効果に寄与するものとして考えられる。弗素系界面活性剤の具体例としては、パーフルオロアルキル基含有カルボン酸塩、パーフルオロアルキル基含有スルホン酸塩、パーフルオロアルキル基含有硫酸エステル塩、パーフルオロアルキル基含有リン酸塩等のアニオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有アミン塩、パーフルオロアルキル基含有4級アンモニウム塩等のカチオン性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有カルボキシベタイン、パーフルオロアルキル基含有アミノカルボン酸塩等の両性弗素系界面活性剤、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基含有ポリマー、パーフルオロアルキル基含有スルホンアミドポリエチレングリコール付加物等のノニオン性弗素系界面活性剤等を挙げることができる。又、弗素系界面活性剤の添加量は、感光性層全体重量に対して0.001重量%から5重量%であるが、好ましくは0.01重量%から3重量%である。

【0128】上記アルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上を有する高分子重合体、ジアゾ樹

脂、同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物、光開始剤及び弗素系界面活性剤を含有する感光層中には、他の有機高分子結合剤を併用することもできる。このような有機高分子結合剤としては、例えば、特開昭59-116650号、同59-154443号、同63-157144号、特開平1-304454号、同平4-29147号及び同平4-110853号に記載のバインダー樹脂やその他公知のアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。

【0129】更に、性能向上のために、公知の添加剤、例えば、熱重合防止剤、染料、顔料、界面活性剤、可塑剤、安定性向上剤等を加えることができる。

【0130】好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料等が挙げられる。市販品としては、例えば、「ビクトリアピュアブルーBOH」（保土谷化学工業（株）社製）、「オイルブルー#603」（オリエント化学工業（株）社製）等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

【0131】界面活性剤としては、例えば、アニオン型界面活性剤およびノニオン型界面活性剤が挙げられる。

【0132】アニオン型界面活性剤の具体例としては、例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩類、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミドナトリウム塩類、石油スルホン錯塩類、硫酸化ひまし油、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレンと無水マレイン酸共重合体の部分鹸化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が挙げられる。

【0133】非イオン型界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレ

ンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル化物類、ソルビタン脂肪酸部分エステル化物類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル化物類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル化物類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル化物類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル化物類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル化物類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル化物類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N、N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、トリエタノールアミン脂肪酸エステル類、トリアルキルアミンオキシド類、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

【0134】また、シリコン系界面活性剤も使用することができる。

【0135】可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(2-クロロエチル)、クエン酸トリブチル等が挙げられる。

【0136】更に公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、蔞酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等も併用することができる。

【0137】これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、一般に、感光性組成物の固形分の0～30重量%の範囲が好ましい。

【0138】更に必要に応じて、塗布溶媒を追加できる。このような塗布溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の如き脂肪族又は脂環族又は芳香族炭化水素系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の如きエーテル系溶媒；グリコールメチルエーテルアセテート、グリコールエチルエーテルアセテート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の如きエステル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-メチル-4-メトキシ-2-ペンタノン等の如きケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、シクロヘキサノール等の如きアルコール系溶媒；ア

セトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ニトロベンゼン等の如き含窒素系溶媒；ジメチルスルホキシド等が挙げられ、上記の溶媒は単独又は2種以上混合して使用することもでき、場合によっては、更に水との混合溶媒も使用しうる。

【0139】このようにして製造された感光性組成物は、ディップ塗布、カーテン塗布、ロール塗布、スプレー塗布、ホワラー塗布、スピナー塗布、エアナイフ塗布、ドクターナイフ塗布等周知の塗布方法によって、支持体に塗布される。

【0140】支持体としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、ステンレス、鉄等の金属板；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、ポリエチレン等のプラスチックフィルム；合成樹脂を溶融塗布あるいは合成樹脂溶液を塗布した紙、プラスチックフィルムに金属層を真空蒸着、ラミネート等の技術により設けた複合材料；その他印刷版の支持体として使用されている各種の材料が挙げられる。又、金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合は、砂目立て処理、陽極酸化処理、親水化処理等の表面処理がなされていることが好ましい。感光性組成物の塗布量としては、乾燥重量で通常約0.5～5 g/m<sup>2</sup>である。

【0141】塗布後、周知の方法により、乾燥して、支持体上に感光層を設けた感光性平版印刷版原版が得られる。

【0142】この感光性平版印刷版原版の感光層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を完全に防止するため、例えば、ポリビニルアルコール、酸性セルロース類等のような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。この感光性平版印刷版原版の感光層にネガ画像による像露光を行なって感光層の露光部分を硬化させ、不溶化せしめた後、水性アルカリ現像液で現像して未露光部分を溶解除去すれば、支持体上に対応する画像が形成された平版印刷版が得られる。

【0143】露光に使用される適当な光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀灯、メタルハライド灯、キセノン灯、ケミカルランプ、レーザー等が挙げられる。

【0144】本発明に係わる水性アルカリ現像液としては、例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第3リン酸ナトリウム、第2リン酸ナトリウム、第3リン酸カリウム、第2リン酸カリウム、第3リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンニモア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等のアルカリ剤を含む水溶液が挙げられる。



【0145】これらのアルカリ剤の現像液組成物中の含有量は、0.05～10重量%の範囲が好ましく、0.1～7重量%の範囲が特に好ましく、使用する水性アルカリ現像液のpHを10以上、好ましくは11以上に調整するために加えられる。

【0146】また必要に応じて、該現像液組成物中には、アニオン界面活性剤を加えても良い。アニオン界面活性剤としては、例えば、ラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、第2ナトリウムアルキルサルフェート等の炭素原子数8～22の高級アルコール硫酸エステル塩類、例えば、セチルアルコール燐酸エステルのナトリウム塩等のような脂肪族アルコール燐酸エステル塩類、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩等のアルキルアールスルホン酸塩類、例えば、 $C_{17}H_{33}CON(C_2H_5)CH_2CH_2SO_3Na$ 等のようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えば、ナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステル等の二塩基性脂肪酸エステルのスルホン酸塩類、例えば、ラウロイルメチルアラニンのナトリウム塩、ラウロイルサルコシンのナトリウム塩、ココイルサルコシンのナトリウム塩等のようなN-アシルアミノ酸塩類等が含まれる。

【0147】アニオン界面活性剤は、使用時の現像液の総重量に対して0～15重量%以下で含有させておくことが適当である。15重量%よりも多くなると、例えば、光硬化性感光液に含有させた光硬化部分の色素の溶出(色抜け)が過多になったり、光硬化した画像の耐摩耗性等の機械的、化学的強度が劣化する等の弊害が出てくる。

【0148】本発明の水性アルカリ現像液には、極少量の有機溶剤を含有させることもできる。有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。有機溶剤の使用量は、使用時の現像液の総重量に対して10重量%以下であり、好ましくは、5重量%以下である。

【0149】又、必要に応じ、消泡剤及び硬水軟化剤の

ような添加剤を含有させることもできる。硬水軟化剤としては、例えば、 $Na_2P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $Na_3P_3O_9$ 、 $Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$ 、カルボン(ポリメタ燐酸ナトリウム)等のポリ燐酸塩、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；トリエチレントトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニトリロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,2-ジアミノシクロヘキサントテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩等のようなアミノポリカルボン酸類を挙げることができる。このような硬水軟化剤は使用される硬水の硬度及びその使用量に応じて最適量が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液中に、0.01～5重量%の範囲が好ましく、0.01～0.5重量%の範囲が特に好ましい。

【0150】又、本発明の水性アルカリ現像液には、必要に応じて還元性無機塩を含有させることもできる。上記の還元性無機塩は、還元作用を有するものであり、水溶性無機塩が好ましく、特に低級酸素酸の塩が好ましい。例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等の亜硫酸塩、亜燐酸ナトリウム、亜燐酸カリウム、亜燐酸水素ナトリウム、亜燐酸水素カリウム、亜燐酸二水素ナトリウム、亜燐酸二水素カリウム等の亜燐酸塩が挙げられる。これらは単独又は混合して使用される。このうち好ましいのは、亜硫酸のアルカリ金属塩である。これらの還元性無機塩の現像液組成物に於ける含有量は、0.001～30重量%の範囲が好ましく、0.01～10重量%の範囲が特に好ましい。

【0151】又、本発明の水性アルカリ現像液は、必要に応じて、水性ピラゾロン化合物、アルカリ可溶性メルカプト化合物又は1,3-ジヒドロキシ芳香族化合物又はそれらの塩を含有していても良い。これらは単独又は混合して使用される。現像液組成物に於ける含有量は、10重量%以下が好ましく、含有量が多くなると非画像部の汚れを防止する能力がより高くなるが、10重量%より多くなると、感光層の光硬化部の機械的強度が劣化し、平版印刷版に適用した場合は、耐刷力低下につながる。

【0152】尚、更に、現像処理後、水洗の後、不感脂化処理、又はそのまま不感脂化処理、又は酸を含む水溶液での処理、又は酸を含む水溶液で処理後不感脂化処理を施しても良い。また、この種の感光性平版印刷版の現像工程では、処理量に応じてアルカリ水溶液が消費されアルカリ濃度が減少したり、あるいは、自動現像機の長

時間運転により空気によってアルカリ濃度が減少するため処理能力が低下するが、その際、特開昭54-62004号公報に記載のように補充液を用いて処理能力を回復させても良い。

#### 【0153】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0154】（参考例1；アルカリ性水溶液に可溶な不飽和ポリエステル樹脂の合成）攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計および留出管を備えた反応容器に、ジメチルホルムアミド1000g、無水琥珀酸50.0g、ビスフェノールAのエチレンオキサイド2.2モル当量付加体97.2g、2-ブテン-1,4-ジオール26.4g、ジブチル錫ジオキサイド0.7g、フェノチアジン0.07gを仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しつつ、180℃に加熱して反応を開始した。その後3時間にわたって加熱攪拌を続け、さらに同温度で反応容器内の圧力を徐々に減じて50mmHgとし、同減圧下約3時間加熱攪拌を続け、留出物を留去した後に、反応容器内の圧力を窒素ガスで常圧に戻すことにより酸価が1.3及び水酸基価67のオリゴエステルを得た。

【0155】次に、攪拌装置、温度計及び冷却管を備えた反応器に先のオリゴエステル100gを仕込み、ジオキサランに溶解して60重量%溶液を作製し、これにエピクロンB-4400を16.0g攪拌しながら加えた。次いで、攪拌下、1時間かけて110℃に昇温し、同温度で8時間反応させ、更にジオキサランで希釈して40重量%とした。得られたアルカリ性水溶液に可溶な不飽和ポリエステル樹脂は、酸価59、不飽和基含有量1.57ミリ当量/g樹脂、重量平均分子量30,000であった。

【0156】（参考例2；アルカリ性水溶液に可溶な不飽和ポリウレタン樹脂の合成）冷却管、攪拌装置、を備えた反応器に4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート250g、グリセロール- $\alpha$ -モノアリルエーテル72.7g、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸60.3g及びジオキサラン580gを加え、乾燥窒素ガス雰囲気下で攪拌しつつ、徐々に2時間かけて60℃に昇温した。次いで、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.5g加え、更に90℃で、反応性NCOの割合が0.5%以下となるまで(約7時間)反応させた。次ぎに80℃に降温し、メタノールを10g加えて2時間処理することによって、側鎖にアリル基及びカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂を得た。このポリウレタン樹脂の酸価は67.0、重量平均分子量は30500であった。又、NMR分析及びIR分析の結果、ポリウレタン樹脂にアリル基及びカルボキシル基が導入されていることが確認された。

【0157】（参考例3；具体例化合物番号56の合成

例）滴下ロート、冷却管および攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、6-アミノカプロン酸65.5g及び酢酸400mlを仕込み、室温にて攪拌しつつ無水マレイン酸49.0g及び酢酸300mlからなる溶液を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を続けた後、反応を終了させた。生じた沈澱を濾別し、メタノールから再結晶させてN-カプロン酸マレアミン酸111gを得た。

【0158】ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、N-カプロン酸マレアミン酸45.8g、トリエチルアミン40.4g及びトルエン500mlを仕込み、生成する水を除去しながら1時間、還流温度で反応を続けた。反応混合物からトルエンを留去して得た残留物に0.1N塩酸を加えてpH2に調整したのち、酢酸エチル100mlで3回抽出した。有機相を分離し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥したのち、酢酸エチルを減圧留去して得た粗生成物を水から再結晶させてマレイミドカプロン酸の淡黄色結晶19gを得た。

【0159】ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量200mlのナスフラスコに、トリメチロールプロパンのトリエチレンオキサイド変性物6.1g、マレイミドカプロン酸19.0g、p-トルエンスルホン酸0.9g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.04g及びトルエン15mlを仕込み、240トル(torr)、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間、攪拌しながら反応を続けた。反応混合物をトルエン200mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗浄した。有機相を濃縮して、具体例化合物56を得た。

【0160】（具体例化合物56の物性値）

IR: 1736  $\text{cm}^{-1}$ 、1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)、830  $\text{cm}^{-1}$ 、696  $\text{cm}^{-1}$  (C=C)

【0161】

$^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

6.7ppm (s, 6H,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ )

4.0ppm (t, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ )

3.3~3.5ppm (m,  $\text{N}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{O}-\text{CH}_2-$ )

2.3ppm (t, 6H,  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ )

1.6~1.7ppm (m, 12H,  $-\text{CH}_2-$ )

1.5ppm (q, 2H,  $\text{C}-\text{CH}_2-$ )

1.3ppm (m, 6H,  $-\text{CH}_2-$ )

0.89ppm (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ )

【0162】元素分析 (CHN)

計算値; C 59.6%、H 6.98%、N 4.97%

分析値; C 59.3%、H 6.75%、N 5.23%

【0163】（参考例4；具体例化合物番号57の合成例）滴下ロート、冷却管および攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、 $\alpha$ -アラニン50.0g及び酢酸



400mlを仕込み、室温にて攪拌しつつ無水マレイン酸49.0g及び酢酸300mlからなる溶液を滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を続けた後、反応を終了させた。生じた沈澱を濾別し、メタノールから再結晶させてN-(2'-プロピオン酸)マレアミン酸90gを得た。

【0164】ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、N-(2'-プロピオン酸)マレアミン酸75.0g、トリエチルアミン81.0g及びトルエン500mlを仕込み、生成する水を除去しながら1時間、還流温度で反応を続けた。反応混合物からトルエンを留去して得た残留物に0.1N塩酸を加えてpH2に調整したのち、酢酸エチル200mlで3回抽出した。有機相を分離し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥したのち、酢酸エチルを減圧留去して得た粗生成物をトルエンから再結晶させて2-マレイミド-2-メチル酢酸20gを得た。

【0165】ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量200mlのナスフラスコに、トリス(ヒドロキエチル)イソシアヌレート「シグマアルドリッチジャパン株式会社の1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシエチル)シアヌリックアシッド、GPCによるポリスチレン換算値：数平均分子量390、重量平均分子量410」7.8g、2-マレイミド-2-メチル酢酸マレイミドカプロン酸15.5g、p-トルエンスルホン酸1.1g、2, 6-tert-ブチル-p-クレゾール0.05g及びトルエン25mlを仕込み、240トル(torr)、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間、攪拌しながら反応を続けた。反応混合物をトルエン300mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100ml

1で2回、飽和食塩水100mlで2回洗浄した。有機相を濃縮して、具体例化合物57の淡黄色液体27.0gを得た。

【0166】(具体例化合物57の物性値)

IR:  $1738\text{ cm}^{-1}$ 、 $1710\text{ cm}^{-1}$  (C=O)、 $831\text{ cm}^{-1}$ 、 $696\text{ cm}^{-1}$  (C=C)

【0167】

$^1\text{H-NMR}$  ( $300\text{ MHz}$ 、 $\text{CDCl}_3$ )

6.7 ppm (s, 6H、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ )

4.8 ppm (m, 3H、 $\text{N}-\text{CH}-$ )

4.3 ppm (t,  $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ )

4.2 ppm (t, 6H、 $\text{N}-\text{CH}_2-$ )

1.6 ppm (s, 9H、 $-\text{CH}_3-$ )

【0168】

元素分析 (CHN)

計算値; C 50.4%、H 4.20%、N 11.8%

分析値; C 50.5%、H 4.01%、N 11.5%

【0169】(実施例1) 厚さ0.30mm厚のアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てし、次いで20%硫酸電解液中、電流密度 $2\text{ A/dm}^2$ で陽極酸化処理して、 $2.7\text{ g/m}^2$ の酸化皮膜を形成した。その後、3号珪酸ソーダの3%水溶液中、60℃1分間浸漬処理し水洗乾燥して支持体を得た。この支持体の下記表2の感光液1、2、3及び4をロールコーターで塗布し、100℃にて3分間乾燥して、本発明の感光性平版印刷原版1、2及び3と比較例感光性印刷原版1を得た。

【0170】

【表2】

組成物	感光液1 (本発明)	感光液2 (本発明)	感光液3 (本発明)	感光液4 (比較例)
参考例1の ポリエステル樹脂	4.0 g	4.0 g	4.0 g	4.0 g
マレイミド化合物 具体例番号と使用量	番号 1 2.0 g	番号56 2.0 g	番号57 2.0 g	—
DPHA <sup>*1</sup>	—	—	—	2.0 g
ジアゾ樹脂 <sup>*2</sup>	1.0 g	1.0 g	1.0 g	1.0 g
MBT <sup>*3</sup>	0.5 g	0.5 g	0.5 g	0.5 g
V-BOH <sup>*4</sup>	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	92.3 g	92.3 g	92.3 g	92.3 g
F-144D <sup>*5</sup>	0.1 g	0.1 g	0.1 g	0.1 g
感光性平版印刷原版	1	2	3	比較例1

【0171】表2に於ける\*1)～\*5)は以下を表す。

\*1) DPHAは大阪有機化学(株)製の多価アクリル樹脂、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートである。

\*2) ジアゾ樹脂は、4-ジアゾフェニルアミンとパラホルムアルデヒドとの縮合物のp-トルエンスルホン酸塩である。

\*3) MBTは、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンである。

\*4) V-BOHは保土谷化学工業(株)製のビクトリアピュアブルーBOHで塩基性油溶性染料である。

\*5) 大日本インキ化学工業(株)社製の非イオン型弗素系界面活性剤MEGAFAC F-144Dである。この時、得られた本発明の平版印刷版原版1、2、3及び比較例1の乾燥塗膜重量はいずれも1.5g/m<sup>2</sup>であった。

【0172】次いで、上記で得た平版印刷版原版に網点ネガ画像のフィルムおよび段差0.15ステップウェッジを密着させ、これより1m離れた位置に設けた出力1kwのメタルハライドランプ(岩崎電気(株)社製「アイドルフィン1000」)を用いて光感度が5段となる露光時間で露光した。その後、ネガ用現像液ND-1(ポリクロームジャパン製)1:3希釈液にて25℃、1分間現像して、それぞれ平版印刷版刷版を得た。

【0173】次に、得られた平版印刷版刷版をローランドファボリット印刷機に取付け、印刷インキ「CASPG紅」(大日本インキ化学工業(株)製)、湿し水「NA-108W」(ポリクロームジャパン(株)製)の100倍希釈液を用いて印刷テストを実施した。

【0174】以上のテストにおける、現像性、感度(露光時間)、感脂性及び耐刷性について、表3にまとめて記載した。

【0175】

【表3】

感光性平版印刷版原版	1 (本発明)	2 (本発明)	3 (本発明)	比較例1 (比較例)
現像性	良好	良好	良好	良好
感度(露光時間)	0.7	0.8	0.7	1
感脂性	良好	良好	良好	良好
耐刷性	10万枚	9万枚	10万枚	5万枚

【0176】表3に於ける現像性は、各印刷刷版の現像処理後、非画像部のトーニング、画像部のソーキング、ベタ部からクリヤー部への段数変化、網点の付き具合等を総合的に観察し、「不可、可、良、良好」に評価したものである。表3に於ける感度は、段差0.15ステップウェッジのベタ部が5段を与える露光秒数で比較し、比較例1を「1」とした場合の相対比で表した。数字が小さいほど感度が良好である。表3に於ける感脂性は、印刷の刷り出時、適正なインキ濃度の印刷物が得られるまでの印刷枚数で評価し、10枚以下を「良好」、20枚以下11枚以上を「良」、21枚以上を「可」とした。表3に於ける耐刷性は、15万枚印刷を行い、印刷物の網点太り、版トビ、地汚れ、印刷ムラ等について評

価し、良好な結果が得られたところまでの印刷枚数で表した。

【0177】表3の結果、従来の処方による比較例1と比べて、本発明による平版印刷版1、2及び3は、感度及び耐刷性の点で優れていることが明らかである。

【0178】(実施例2) 実施例1と同様の方法で作製したアルミニウム支持体に下記表4の感光液5、6、7及び8をロールコーターで塗布し、100℃にて3分間乾燥して、本発明の感光性平版印刷原版5、6及び7と比較例感光性印刷原版2を得た。

【0179】

【表4】

組成物	感光液5 (本発明)	感光液6 (本発明)	感光液7 (本発明)	感光液8 (比較例)
参考例2の ポリウレタン樹脂	4.0g	4.0g	4.0g	4.0g
マレイミド化合物 具体例番号と使用量	番号9 2.0g	番号56 2.0g	番号57 2.0g	—
DPHA*	—	—	—	2.0g
ジアゾ樹脂*	1.0g	1.0g	1.0g	1.0g
MBT*	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g
V-B OH*	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	92.3g	92.3g	92.3g	92.3g
F-144D*	0.1g	0.1g	0.1g	0.1g
感光性平版印刷原版	5	6	7	比較例2

【0180】\*DPHA、ジアゾ樹脂、MBT、V-B

OH及び弗素系界面活性剤は、実施例1と同じものを使

用した。この時、得られた本発明の平版印刷版原版5、6、7及び比較例2の乾燥塗膜重量はいずれも1.5g/m<sup>2</sup>であった。

【0181】次いで、上記で得た平版印刷版原版に網点ネガ画像のフィルムおよび段差0.15ステップウェッジを密着させ、これより1m離れた位置に設けた出力1kwのメタルハライドランプ（岩崎電気（株）社製「アイドルフィン1000」）を用いて光感度が5段となる露光時間で露光した。その後、ネガ用現像液ND-1（ポリクロームジャパン製）1：3希釈液にて25℃、1分間現像して、それぞれ平版印刷版刷版を得た。

【0182】次に、得られた平版印刷版刷版を実施例1と同様にローランドファボリット印刷機に取付け、印刷インキ「CASPG紅」（大日本インキ化学工業（株）製）、湿し水「NA-108W」（ポリクロームジャパン（株）製）の100倍希釈液を用いて印刷テストを実施した。

【0183】以上のテストに於ける、現像性、感度（露光時間）、感脂性及び耐刷性について、表5にまとめて記載した。

【0184】

【表5】

感光性平版印刷版原版	5 (本発明)	6 (本発明)	7 (本発明)	比較例2 (比較例)
現像性	良好	良好	良好	良好
感度（露光時間）	0.7	0.7	0.7	1
感脂性	良好	良好	良好	良好
耐刷性	13万枚	12万枚	13万枚	8万枚

【0185】表5に於ける現像性、感脂性及び耐刷性は、実施例1の場合と同じ意味である。表5に於ける感度は、段差0.15ステップウェッジのベタ部が5段を与える露光秒数で比較し、比較例2を「1」とした場合の相対比で表した。数字が小さいほど感度が良好である。

【0186】表5の結果、従来の処方による比較例2と比べて、本発明による平版印刷版5、6及び7は、感度及び耐刷性の点で優れていることが明らかである。

【0187】

【発明の効果】本発明によるアルカリ性水溶液に可溶で付加重合性不飽和結合を1個以上有する高分子重合体、ジアゾ樹脂、同一分子内に2個以上のマレイミド基を有する化合物、光重合開始剤及び弗素系界面活性剤を含有する感光層を、親水性表面を有する支持体上に設けたネガ型感光性平版印刷版原版は、光反応性及び耐刷性に優れたネガ型感光性平版印刷版原版であることが判る。

フロントページの続き

(72)発明者 小江 紘司  
埼玉県北本市東間5-90

(72)発明者 米原 祥友  
千葉県佐倉市千成1-1-1